LICENCE DE PHYSIQUE — Année 2015-2016

3ème année — Parcours Physique et Applications & Mécanique

UNIVERSITÉ PARIS SACLAY — ORSAY

Cours de Physique statistique



Compilation de textes de **A. Abada**, **G. Abramovici**, **J.-L. Raimbault** et **G. Roux**
avec l'aimable autorisation des auteurs ; sélection et mise en page : G. Abramovici.

Table des matières

Chapitre I
Physique et probabilités

1 Probabilités

a Exemple : jeux aléatoires

α Le jeu de pile ou face

Si on lance une pièce de monnaie N fois et qu'elle tombe N_{pile} fois sur pile, la proportion $P_{\text{pile}} = N_{\text{pile}}/N$ mesure la probabilité de cet évènement. Si on fait tendre N tend vers l'infini, on obtient une mesure expérimentale de plus en plus précise.

Si on liste tous les évènements possibles, dont le nombre Ω vaut ici $\Omega = 2$, on peut considérer qu'ils doivent être équiprobables (rien ne favorise une face plutôt qu'une autre). Comme ce sont des évènements élémentaires, ils vérifient (cf. annexe A)

$$\begin{aligned} &P_{\text{face}} + P_{\text{pile}} = 1 \qquad \text{et} \qquad P_{\text{face}} = P_{\text{pile}} \\ &\text{d'où} \qquad P_{\text{face}} = P_{\text{pile}} = 1/2 \ . \end{aligned}$$

β Le jeu de dé

Soit l'expérience qui consiste à lancer N fois un dé à six faces. Chacune des valeurs $1, 2, \cdots, 6$ est *une issue*. Puisqu'on répète N fois le lancer de dé, disons qu'on obtient N_1 fois le 1, ..., N_6 fois le 6, on a :

$$N_1 + \cdots + N_6 = N \ .$$

Soit l'événement : "le résultat est i". On lui associe sa *probabilité de réalisation* P_i définie par le rapport du nombre d'issues favorables au nombre total de cas, soit :

$$P_i = \frac{N_i}{N} \ .$$

Comme $0 \leq N_i \leq N$, on vérifie que la probabilité d'un évènement est un nombre compris entre 0 et 1 et on retrouve également la propriété de normalisation $\sum_{i=1}^{6} P_i = 1$, qui traduit le fait qu'obtenir une des valeurs 1 à 6 est une certitude.

Considérons maintenant l'événement : "le résultat est pair". Les issues favorables étant 2, 4 ou 6, on en déduit que

$$P(\text{“Obtenir un 2 ou un 4 ou un 6”}) = \frac{N_2 + N_4 + N_6}{N} = \frac{N_2}{N} + \frac{N_4}{N} + \frac{N_6}{N} = P_2 + P_4 + P_6 \ .$$

Dans cet exemple, les issues favorables constituent des événements *incompatibles*, c'est-à-dire qui ne peuvent se réaliser simultanément (le tirage ne peut pas donner un 2 et un 4, par exemple). On va considérer maintenant des situations plus compliquées.

γ Jeu de cartes

Considérons par exemple, la probabilité associée à l'événement : "tirer soit un 7, soit un carreau dans un jeu de 52 cartes". Les issues favorables ici sont les treize carreaux ($4\times 13 = 52$) et trois 7 (car le 7 de carreau a déjà été compté comme issue favorable parmi les carreaux et ne doit pas être compté en double). Autrement dit, tirer un 7 et tirer un carreau ne sont pas deux événements incompatibles puisque le 7 de carreau existe dans le jeu. Il y a 13+3=16 issues favorables, la probabilité associée vaut donc :

$$P(\text{“Tirer soit un 7, soit un carreau dans un jeu de 52 cartes”}) = \frac{16}{52} = \frac{4}{13} \; .$$

On retrouve ce résultat en appliquant (A 1) à cet exemple :

$$P(\text{“Tirer soit un 7, soit un carreau dans un jeu de 52 cartes”}) = \frac{4}{52} + \frac{13}{52} - \frac{1}{52} = \frac{4}{13} \; .$$

b Dénombrement

Un *arrangement* à p éléments d'un ensemble à n éléments est une sélection de p éléments parmi les n, dans un ordre déterminé (on parle également de permutation de p éléments parmi n). Comme il y a n façons de choisir le premier élément de la sélection, puis $n-1$ de choisir le 2ème, ... etc., le nombre d'arrangements A_n^p vérifie :

$$A_n^p = n(n-1)\cdots(n-(p-1)) \equiv \frac{n!}{(n-p)!} \; .$$

On notera en particulier que le nombre de permutations de n objets (parmi n) vaut $n!$ (par convention $0! = 1$).

Une *combinaison* à p éléments d'un ensemble à n éléments est une sélection de p éléments parmi les n, sans ordre déterminé. Comme le nombre de permutations de p objets est $p!$, le nombre de combinaisons, noté $\binom{n}{p}$ ou C_n^p, vérifie :

$$\binom{n}{p} \equiv \frac{A_n^p}{p!} = \frac{n!}{p!(n-p)!} \; .$$

Par exemple, il y a $3 = \binom{3}{2}$ combinaisons des lettres a, b et c prises 2 à 2 (ab, ac, bc), mais 6= A_3^2 arrangements (ab, ba, ac, ca, bc, cb).

2 Systèmes physiques à l'équilibre

a Équilibre thermodynamique

Par système *à l'équilibre*, on entend un système dont les propriétés physiques n'évoluent plus dans le temps à l'échelle macroscopique. A cette échelle, les états d'équilibre sont caractérisés par un petit nombre de variables appelées variables d'état. Ces variables ne sont pas toutes indépendantes, mais reliées entre elles par des relations fonctionnelles. La célèbre équation d'état du gaz parfait :

$$p = \frac{N}{V}\,RT$$

est un exemple d'une telle relation qui associe les variables d'état, pression, densité et température. Il est remarquable que la thermodynamique physique macroscopique ait été capable d'établir phénoménologiquement de telles relations, à une époque où la structure atomique de la matière était inconnue. Nous sommes désormais convaincus que toutes les propriétés physiques observées à notre échelle dépendent en dernière analyse de la dynamique microscopique des constituants élémentaires de la matière. **L'objet de la physique statistique est d'établir les relations existant entre les variables macroscopiques, à partir des équations qui régissent le comportement de la matière à l'échelle microscopique**. Les états d'équilibre sont des états asymptotiques. On entend par là qu'un système initialement perturbé, qu'on laisse ensuite évoluer librement, finit toujours par revenir à un de ses états d'équilibre sur des échelles de temps plus ou moins longues. L'étude de l'origine microscopique et la dynamique des mécanismes de retour à l'état d'équilibre est l'objet de la *physique statistique des systèmes hors de l'équilibre*.

b Autres grandeurs thermodynamiques

Les variables p, V, T et N sont des grandeurs thermodynamiques majeures, mais d'autres variables macroscopiques interviennent, qui sont également essentielles.

Faisons maintenant l'expérience suivante : on mesure la capacité calorifique du gaz en fonction de la température en apportant une quantité de chaleur δQ à un système isolé thermiquement, à volume constant, et en regardant de combien a varié sa température (on note la variation δT) autour d'une température de consigne T_0 : on en tire la capacité calorifique à T_0, $C_v(T_0) = \delta Q/\delta T$. La courbe $C_v(T_0)$ montre que celle-ci dépend de la température. La capacité calorifique est une grandeur thermodynamique très importante qui intervient dans les bilans thermodynamiques. Or, la thermodynamique seule ne permet pas d'expliquer pourquoi $C_v(T_0)$ a ce comportement particulier. C'est le rôle de la physique statistique de le comprendre et de le modéliser.

c Ordres de grandeur

Considérons une certaine masse m de molécules de diazote (constituant essentiel de l'air) dans un ballon de volume V, dont on fixe la température par le bain ambiant. On pourra en mesurer la pression et vérifier la loi des gaz parfaits. Examinons les ordres de grandeurs des quantités en jeu.

- La masse d'une molécule de diazote peut être évaluée à partir de la masse molaire $M = 28$ g.mol^{-1} et on trouve $m \simeq 5\ 10^{-26}$ kg. La taille d'une molécule est de l'ordre de $a \sim 10^{-10}$m.
- Combien il y a-t-il de molécules ? Le nombre qui fait le lien entre le microscopique et le macroscopique est le nombre d'Avogadro :

  $$\mathcal{N}_\mathrm{A} = 6{,}022\,10^{23}\ ;$$

  c'est le nombre d'atomes qu'il y a dans 12 g de carbone. C'est un nombre extraordinairement grand. Dans les conditions standard, une mole de gaz parfait occupe un volume de 22,4 L ce qui correspond à une densité

  $$n = \frac{\mathcal{N}_\mathrm{A}}{V} \simeq 2{,}7\ 10^{25}\ \mathrm{m}^{-3}\ .$$

De la densité, on peut évaluer la distance typique entre molécules

$$d = n^{-1/3} \simeq 33\,a\ .$$

- Quelle est la vitesse typique des molécules dans le gaz ? Pour cela, on peut choisir une approche expérimentale et percer un petit trou dans le ballon pour mesurer la vitesse des particules qui sortent. La formule (19) appliquée à un système isotrope donne une distribution des vitesses de la forme :

$$\mathcal{P}(v) = A\,v^2 \mathrm{e}^{-Bv^2}\ .$$

En faisant varier les paramètres, on observe que $A \sim (\frac{M}{RT})^{3/2}$ et $B = \frac{M}{2RT}$. On trouve donc, quand on normalise, la distribution :

$$\mathcal{P}(v) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} 4\pi v^2 \mathrm{e}^{-\frac{Mv^2}{2RT}}\ .$$

Le lien entre cette loi microscopique et celle des gaz parfaits, macroscopique, n'a rien d'évident, mais il est remarquable que toutes deux sont paramétrées par le même rapport RT/M. La distribution des vitesses est telle que l'écart type σ est de l'ordre de la vitesse moyenne $\langle v\rangle$, qui est définie par $\langle v\rangle = \int_0^\infty v\,\mathcal{P}(v)dv$. On en déduit l'ordre de grandeur typique de la vitesse dans le gaz

$$\langle v\rangle \sim 500\ \mathrm{ms}^{-1}\ .$$

On aurait pu calculer

$$\sqrt{\langle v^2\rangle} = \sqrt{\int_0^\infty v^2\,\mathcal{P}(v)dv}$$

qui est toujours du même ordre de grandeur,[1] et donne l'ordre de grandeur de l'énergie cinétique des molécules :

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 \simeq 6{,}24\ 10^{-21}\ \mathrm{J}.$$

Cet ordre de grandeur est microscopique. Cependant, ramené à $\mathcal{N}_\mathrm{A}$ molécules, le gaz contient une énergie cinétique totale de l'ordre de 3500 J, qui est du bon ordre de grandeur des énergies à l'échelle macroscopique. On pourra retenir que les énergies à l'échelle atomique sont souvent de l'ordre de grandeur d'une fraction d'eV (ici $6{,}24\ 10^{-21}$ J $\simeq 0{,}039$ eV).

d Collisions et libre parcours moyen

En réalité, la présence d'interactions à courte portée entraîne des collisions élastiques entre molécules. Pour simplifier, on peut imaginer que les molécules se comportent comme des boules dont le diamètre est environ a. Évaluons le nombre moyen de collisions que subit une molécule. La section efficace de collision de la molécule (surface apparente

1. Pour la distribution choisie, quand on normalise correctement $\mathcal{P}(v)$, on trouve que la seconde est égale à $\sqrt{3\pi/8} \approx 1{,}085$ fois la première.

de la cible) est $\sigma \approx \pi a^2$. Entre deux collisions, elle suit une trajectoire balistique[2] et parcourt une distance $v\tau$ pendant le temps typique τ tel que $n\sigma v\tau = 1$ où n est la densité de molécules. Cela donne un temps typique de parcours libre (sans collision) de l'ordre de :

$$\tau \sim \frac{1}{n\sigma v} \sim 10^{-9} \text{ s.}$$

On peut en déduire la distance typique parcourue entre deux collisions, appelée libre parcours moyen : $\ell = v\tau \sim 10^{-6}$ m (on notera que $\ell \gg a$ si bien que notre approche est raisonnable). On s'attend donc à un nombre gigantesque de collisions (au moins un milliard) aux échelles de temps auxquelles on fait les mesures (au moins une seconde).

Au niveau microscopique, le mouvement d'une molécule est très chaotique, elle suit une marche aléatoire à travers le récipient.

3 Bilan et objectifs du cours

On a dégagé les idées suivantes :

- il y a un grand nombre de particules, il est inconcevable de résoudre les équations de Newton pour les N molécules ;
- le mouvement chaotique des molécules fournit une source d'aléas qui favorise une description probabiliste, un peu comme dans le jeu de pile ou face.

On va donc adopter une démarche probabiliste pour laquelle il faudra :

- déterminer les évènements pertinents, c'est-à-dire donner une description microscopique des différents états du système ;
- attribuer une certaine probabilité à ces évènements, compte tenu des contraintes globales (ou macroscopiques) sur la base d'arguments généraux et simples, un peu comme pour le jeu de pile ou face.

Une fois ces deux ingrédients définis, on pourra calculer des valeurs moyennes et des écarts quadratiques et on verra que ceux-ci sont reliés au comportement thermodynamique du système. Comme on l'a vu, la méthode sera efficace grâce aux simplifications qui se produisent lorsqu'on travaille avec un grand nombre de particules.

2. C'est à dire droite et à vitesse constante.

4 Exercices

a Marche au hasard (approche par la combinatoire)

Un marcheur ivre se déplace sur une droite en sautant aléatoirement à gauche ou à droite (de manière équiprobable) à une distance a de là où il se trouve. On prend comme origine des coordonnées l'endroit où il se trouve à l'instant $t = 0$. La durée qui s'écoule entre chacun de ses sauts est notée τ.

i Quelle est la probabilité $P(n; N)$ que le marcheur ait, après N sauts, effectué n sauts vers la droite et $N - n$ vers la gauche ? Quelle sera alors sa position x en fonction de N, n et a ? Quel temps t lui faut-il pour faire N sauts ?

ii Quel est le nombre moyen de pas vers la droite ?

iii Exprimer la variance de la variable x, définie par $(\Delta x)^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, en fonction de N et a, puis en fonction de t, τ et a.

iv On s'intéresse à présent au comportement de $P(n; N)$ lorsque n et N sont très grands devant 1, mais que $\xi \equiv n/N \sim 1/2$, c'est à dire $\xi - 1/2 \ll 1$. En utilisant la formule de Stirling, montrer que $P(n; N)$ tend vers une loi gaussienne de la variable ξ.

v Comment varie la distance typique atteinte en fonction du temps ?

b Distribution des vitesses d'un gaz

On considère un gaz dont les N particules ont une vitesse notée $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$. On suppose que les *vitesses* des particules sont indépendantes entre elles et que, pour chaque particule, les variables aléatoires v_x, v_y, v_z le sont également. On admet connu que la distribution de probabilité de vitesse s'écrit comme le produit de fonctions gaussiennes $f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$ avec $g(x) = A\mathrm{e}^{-Bx^2}$.

i Calculer la valeur moyenne E_{cin} de l'énergie cinétique. En utilisant le résultat sur les gaz parfaits $E_{\text{cin}} = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T$, récrire les paramètres de la distribution de probabilité de vitesse en fonction des paramètres physiques.

ii Quel est l'ordre de grandeur typique de v pour une molécule d'air de la pièce ?

iii Calculer la valeur moyenne de la *norme* de la vitesse. Déterminer la distribution de probabilité y associée et la tracer qualitativement. Calculer son écart quadratique. Commenter.

c Probabilités conditionnelles

On tire sans remise deux boules successivement dans une urne contenant trois boules blanches et deux boules noires. Quelle est la probabilité qu'elles soient noires ?

d Événements indépendants

On lance deux fois de suite un dé non pipé à six faces. Les événements suivants

- A : la somme des deux lancers est 7,
- B : la somme des deux lancers est 6,
- C : le premier lancer donne 4,

sont-ils indépendants ?

Chapitre II Description microscopique et entropie statistique

1 Micro-états et macro-états

Il est nécessaire de distinguer les états microscopiques (dits *micro-états*) et les états macroscopiques (dits *macro-états*).

► *Un micro-état est la donnée de grandeurs physiques, fournies par la mécanique classique ou quantique et définies à l'échelle microscopique. Un macro-état est la donnée de grandeurs physiques macroscopiques, qui suffisent à caractériser complètement le système étudié à l'échelle macroscopique.*

Intéressons-nous par exemple à un gaz constitué de N particules. Dans l'hypothèse où ces particules suivent les lois de la mécanique classique, un micro-état particulier est défini par l'ensemble des positions $\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N$ et des impulsions $\vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N$ de toutes les particules. Pour un volume V donné, il existe une infinité de tels micro-états. Un macro-état caractérisant ce même gaz consistera par exemple en la donnée du triplet (N, V, T) si le gaz est confiné dans un volume V fixé et que la température T est imposée par un thermostat. Un gaz dont la pression p serait maintenue constante serait quant à lui caractérisé par le macro-état (N, p, T).

► Dans certains cas, l'utilisation de la mécanique classique conduit à des résultats trop approximatifs et il est plus pertinent alors d'utiliser la mécanique quantique : on doit résoudre l'équation de Schrödinger, dont la solution (cf. le cours de mécanique quantique) fournit un ensemble de *niveaux d'énergie* accessibles aux particules. Chaque niveau d'énergie est occupé par un certain nombre de particules qui définit le *tau d'occupation du niveau.*[1]

Considérons l'exemple suivant : Soit un système quantique constitué de quatre particules sans interaction, qu'on notera 1, 2, 3 et 4, qui peuvent se répartir sur deux niveaux d'énergie ϵ_1 et ϵ_2. Considérons par exemple les deux états représentés sur la figure 1. Ces deux états ne diffèrent que par la permutation des particules discernables 3 et 4 entre les deux niveaux d'énergie accessibles : ils constituent un exemple de deux micro-états différents. Le détail de cette répartition n'est cependant pas accessible à un niveau macroscopique. Au contraire, on notera que ces deux micro-états possèdent la même énergie totale $E = 3\epsilon_1 + \epsilon_2$. Ils constituent un seul macro-état. Autrement dit, un

1. Le *tau d'occupation* est défini par les physiciens dans un contexte quantique. Selon la définition la plus adéquate, c'est le nombre de particules dans un niveau d'énergie divisé par la dégénérescence de ce niveau. Les chimistes divisent plutôt par le nombre total d'états = le nombre de niveaux pondérés par leur dégénérescence.

	1 2 3		1 2 4
ϵ_1		ϵ_1	
	4		3
ϵ_2		ϵ_2	

FIGURE 1 – Exemple de deux micro-états correspondant au même macro-état.

macro-état est entièrement déterminé par son énergie totale et les taux d'occupation des niveaux (ici, respectivement, 1 et 3). Le schéma de la Fig. 2) suivante répertorie tous les macro-états possibles pour quatre particules discernables distribuées sur deux niveaux d'énergie, ainsi que le nombre d'états microscopiques différents (les cercles représentent une des quatre particules possibles).

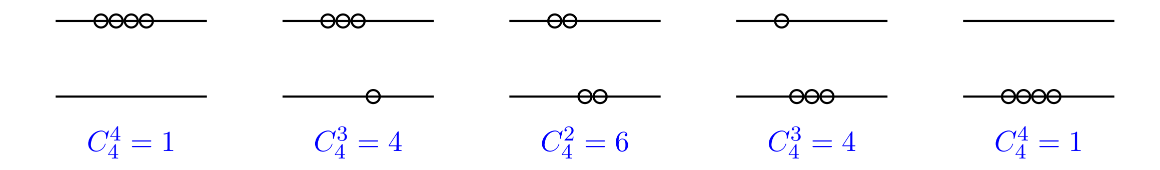


FIGURE 2 – Macro-états de différentes énergies totales, ainsi que le nombre de micro-états correspondants.

On notera qu'il existe en général plusieurs micro-états pour un même macro-état. Comme on le verra à la section suivante, quand on suppose que tous les micro-états ont la même probabilité, le macro-état le plus probable (celui qui est observé à l'échelle macroscopique) est celui qui correspond au plus grand nombre de micro-états.

2 Espace des phases et densité d'états

a Définition de l'espace des phases

Il est connu que la dynamique d'une particule est parfaitement déterminée dans le cadre classique, dès lors que sa position et son impulsion (ou sa vitesse) sont connues à un instant particulier. Le passé ou le futur de la particule peuvent ensuite être obtenu –au moins en principe– par intégration des équations d'Hamilton (ou de Newton).

Soit un système constitué d'une seule particule. Le nombre de paramètres indépendants nécessaires pour préciser la position de la particule à chaque instant constitue les **degrés de liberté du système**. Ce nombre est 6 dans le cas d'une particule libre et l'état du système à chaque instant est déterminé par un point défini dans un espace euclidien à 6 dimensions (3 pour la position et 3 pour l'impulsion) : l'espace des phases du système constitué de la particule libre. Dans le cas d'un système constitué de N particules, la dimension de l'espace des phases sera donnée par le nombre de coordonnées généralisées q_i et d'impulsions généralisées associées p_i. Le nombre de degrés de liberté est $6N$ dans le cas où les N particules sont libres et sans interaction entre elles ($\leq 6N$ dans le cas de contraintes sur le système). Dans cet espace des phases, aussi appelé ensemble de Gibbs ou espace Γ, introduit par Gibbs en 1901, l'état du système à un

temps t quelconque est complètement défini par la position d'**un point dans l'espace des phases**. Au cours du temps ce point représentatif du système décrit une trajectoire dans l'espace des phases. [2]

b Densité d'états dans l'espace des phases

Considérons un gaz composé de N particules ponctuelles. La dimension de l'espace des phases est $6N$. La distribution dans l'espace des phases est en général continue, on la décrit par une **densité** des états $\rho(p,q,t)$ à chaque instant. On utilisera souvent la notation $p \equiv \{p_j\}$ et $q \equiv \{q_j\}$. Le nombre $d\Omega$ de points représentatifs (i.e. le nombre de micro-états) contenus dans le volume de l'espace des phases $d\Gamma \equiv d^{3N}q d^{3N}p = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \cdots dz_N dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} dp_{x2} \cdots dp_{zN}$ au temps t et positionné autour du point (p,q) est donné par

$$d\Omega(\Gamma,t) = \rho(p,q,t)\ d^{3N}q d^{3N}p\ .$$

L'espace des phases est complètement spécifié par la donnée de la densité $\rho(p,q,t)$. La probabilité $d\mathcal{P}$ que le système occupe un point $\Gamma \equiv (p,q) = (\vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N, \vec{q}_1, \cdots, \vec{q}_N)$ contenu dans le volume de l'espace des phases $d\Gamma$ à l'instant t s'écrit :

$$d\mathcal{P}(\Gamma,t) = \frac{\rho(p,q,t) d^{3N}q\, d^{3N}p}{\int \rho(p',q',t) d^{3N}q'\, d^{3N}p'}\ ,$$

et la densité de probabilité dans l'espace des phases :

$$\frac{d\mathcal{P}(\Gamma,t)}{d\Gamma} = \frac{\rho(p,q,t)}{\int \rho(p',q',t) d\Gamma'}\ .$$

☞ **Remarques**

- Les éléments d'un ensemble de Gibbs n'interagissent pas entre eux.
- Il existe une infinité de points formant l'espace des phases d'un système classique.
- Les niveaux d'énergie et les états propres d'un système décrivant une ou plusieurs particules quantiques (particule dans un puits, ...) sont discrets ; dans ce cas, l'ensemble de Gibbs est discret et la loi de probabilité associée aussi.

c Exemples d'espace des phases

α Oscillateur harmonique à une dimension et à une particule

On considère l'hamiltonien H_{oh1} à une dimension

$$H_{\text{oh1}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2\ ,$$

où m est la masse de la particule et ω la pulsation du potentiel. L'espace des phases est de dimension deux et les courbes d'énergie classique $H_{\text{oh1}}(x,p) = \varepsilon$ sont des ellipses de petit et grand axes $a = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}}$ et $b = \sqrt{2m\varepsilon}$, voir Fig. 3.

2. On résout les équations canoniques dites de Hamilton : $\dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}$, $\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}$ avec $j = 1, \cdots, M$, dans un espace des phases de dimension $2M$. L'intégration des $2M$ équations précédentes, connaissant la position $\{\cdots, p_j^0, \cdots, q_j^0, \cdots\}$ du point dans l'espace Γ à un instant t_0 donné, détermine complètement l'ensemble $\{\cdots, p_j(t), \cdots, q_j(t), \cdots\}$ i.e. la trajectoire dans cet espace.

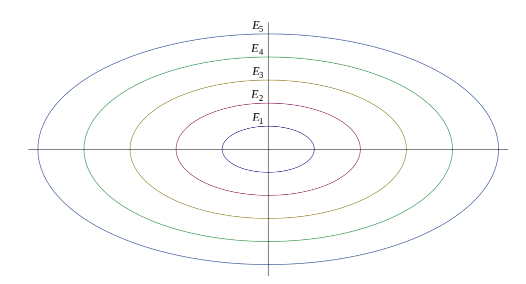


FIGURE 3 – Représentation de l'espace des phases de dimension deux (une dimension pour x et une pour p_x) représentant une particule dans un oscillateur harmonique unidimensionnel.

β Particules classiques identiques et indépendantes à 3 dimensions

Soient N particules classiques indépendantes, on note $\vec{q}_i$ le vecteur position de la particules i (les composantes de $\vec{q}_i$ sont (x_i, y_i, z_i)) et $\vec{p}_i$ son vecteur impulsion (i.e. sa quantité de mouvement). L'hamiltonien total du système à N particules peut s'écrire

$$\mathcal{H}(\vec{q}_1, \vec{p}_1, \cdots, \vec{q}_N, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{N} h(\vec{q}_i, \vec{p}_i) ,$$

où l'hamiltonien à une particule h est le même pour toutes les particules. Dans ce cas, la dimension de l'espace est $6N$.

► Un cas particulier que l'on rencontrera très souvent est celui du gaz parfait

$$\mathcal{H}(\vec{q}_1, \vec{p}_1, \cdots, \vec{q}_N, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} ,$$

où $p_i = \|\vec{p}_i\|$ et m est la masse des particules.

► À l'inverse, si on inclut des interactions entre particules, $\mathcal{H}$ n'est plus réductible à une somme de termes indépendants mais la dimension de l'espace des phases est inchangée.

d Surface d'énergie constante

Les particules n'occupent pas tout l'espace des phases mais respectent au contraire l'équation maîtresse :

$$\mathcal{H}(\vec{q}_1, \vec{p}_1, \cdots, \vec{q}_N, \vec{p}_N) = E ,$$

où E est l'énergie totale du système, qui est conservée au cours du temps si le système est isolé. Cette équation définit une hypersurface de l'espace des phases.

Dans l'exemple précédent des N particules dans un espace de dimension 3, la surface d'énergie constante a pour dimension $6N - 1$.

e Particules indiscernables

Pour des particules indiscernables, il faut diviser par $N!$ qui compte le nombre de permutations des configurations microscopiques que l'on peut faire sans modifier l'état

physique. Ainsi, dans le cadre classique, les formules précédemment définies (fonctions de partition, moyennes, ..) devront être interprétées avec la règle de substitution :

$$\sum_m \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{N!} \int \frac{d^3q^{\,N} d^3p^{\,N}}{h^{3N}} \ . \tag{1}$$

Au bilan, on utilisera les règles de dénombrement des micro-états suivantes :

- Chaque point de l'espace des phases occupe un volume élémentaire h^a où a est le nombre de couples bi-scalaires (q_j, p_j) dans l'espace des phases.
- Si les particules sont classiques, identiques et indiscernables, on divise l'élément de volume de l'espace des phases par $N!$

☞ **Exemples :** on note V_Γ un volume donné de l'espace des phases et Ω le nombre de micro-états qu'il contient. Pour une particule à 3 dimensions :

$$\Omega = \int_{V_\Gamma} \frac{d^3q d^3p}{h^3} \ .$$

Pour N particules indiscernables à trois dimensions,

$$\Omega = \int_{V_\Gamma} \frac{d^3q_1 d^3p_1 \cdots d^3q_N d^3p_N}{N!\, h^3} \ .$$

f Calcul des grandeurs physiques : principe ergodique

α Moyenne d'ensemble

Soit $G(p,q)$ une grandeur physique quelconque, sa moyenne d'ensemble à un instant quelconque t est définie par :

$$\langle G \rangle = \frac{\int_{V_\Gamma} G(p,q)\ \rho(p,q)\ d\Gamma}{\int_{V_\Gamma} \rho(p,q)\ d\Gamma} \ , \tag{2}$$

où V_Γ représente le volume de l'espace des phases et p et q désignent $\{p_i\}$, $\{q_i\}$.

β Hypothèse ergodique

L'approche de Gibbs repose sur l'hypothèse suivante : pour les ensembles convenablement choisis, la moyenne d'ensemble (2) est identique à la moyenne temporelle, celle-ci étant alors effectuée sur le système :

$$\begin{aligned} \langle G \rangle &= \overline{G} \ , \\ \text{où} \quad \overline{G} &= \lim_{\Delta t \to \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0+\Delta t} G(p(t), q(t)) dt \end{aligned}$$

et les variables canoniques évoluent au cours du temps, $p, q \equiv p(t), q(t)$. Si le système est à équilibre, la limite ne dépend pas de t_0.

Il est souvent plus facile de calculer la moyenne d'ensemble que la moyenne temporelle $G(t)$, en particulier pour des systèmes hors équilibre.

g Variables extensives et intensives

Parmi les variables macroscopiques introduites précédemment, certaines sont dites extensives, d'autres intensives. Pour définir une quantité extensive ou intensive, on peut faire l'expérience de pensée suivante : on double le système étudié, de façon à ce qu'il garde les mêmes propriétés physiques ; les quantités extensives sont doublées lors de l'expérience, les quantités intensives sont celles qui sont conservées.

Sont intensives la température, la densité, le potentiel chimique, la vitesse de dérive, l'énergie d'agitation par particule, la pression... Les quantités extensives sont plus rares : l'énergie totale du système (souvent notée U ou E), V le volume qu'il occupe, N le nombre de particules total (N_1, N_2, ..., les nombres de particules de type A_1, A_2, ..., quand il y a différentes espèces de particules), la capacité calorifique. Tout rapport entre deux quantités extensives redonne une variable intensive, par exemple E/N l'énergie par particule, ou N/V la densité volumique.

3 Entropie statistique

a Information manquante

Par rapport à la certitude absolue, une description probabiliste comporte intrinsèquement un certain manque d'information. Ce défaut d'information peut être mesuré par une notion empruntée à la théorie de l'information et que l'on appelle l'entropie statistique associée à une loi de probabilité.

La théorie de l'information établit comment mesurer quantitativement l'information *a priori* que l'on peut avoir sur un système donné à partir de l'**entropie statistique**.

b Définition de l'entropie statistique

Soit $\{e_m\}$, $\{m \in 1, \cdots, \Omega\}$, un ensemble discret d'événements possibles auquel est associé l'ensemble $\{P_m\}$ des probabilités respectives vérifiant les relations :

$$0 \leq P_m \leq 1 \ , \qquad \forall\, m = 1..\Omega \ , \tag{3a}$$

$$\sum_{m=1}^{\Omega} P_m = 1 \ . \tag{3b}$$

- Si pour un événement e_{m_0} on a $P_{m_0} = 1$, cet événement certain exclut toutes les autres possibilités ($P_{m_0} = 0$, $m \neq m_0$) : l'information est **a priori** complète sur l'état du système considéré (ou sur le résultat d'une expérience relative aux Ω événements considérés effectuée sur le système).
- Toute autre distribution des probabilités $\{P_m\}$ introduit un **manque d'information** par rapport au cas précédent.

Ce **manque d'information** est mesuré par **l'entropie statistique** définie selon le cas d'une distribution discrète ou continue par :

- Cas discret :

$$\boxed{S\left(P_1, P_2, \cdots, P_\Omega\right) = -k \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m} . \qquad (4a)$$

- Cas continu :

$$\boxed{S(\mathcal{P}) = -k \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{P}(x) \ln \mathcal{P}(x)\, dx} , \qquad (4b)$$

où $\mathcal{P}(x)$ représente la densité de probabilité de la variable aléatoire continue x, telle que $\int_{\mathbb{R}} \mathcal{P}(x)\, dx = 1$.

► Dans ces définitions,[3] k est une constante positive et a priori quelconque. Elle est fixée par les considérations spécifiques suivantes :

- En Physique Statistique on choisit

$$k = k_{\mathrm{B}} \qquad \left[k_{\mathrm{B}} = 1{,}38\ 10^{-23}\ \mathrm{J/K}\right] ,$$

où k_{B} est la constante de Boltzmann : $k_{\mathrm{B}} = \frac{R}{\mathcal{N}_{\mathrm{A}}}$, rapport de la constante molaire des gaz parfaits classiques au nombre d'Avogadro.
Ceci permet (voir plus loin dans le cours) d'identifier l'entropie statistique à l'entropie classique thermodynamique lorsque le système est à l'équilibre.

- En théorie de l'information on choisit plutôt

$$k = \frac{1}{\ln 2} .$$

Par exemple, si on considère deux événements équiprobables ($P_1 = P_2 = 1/2$), avec $\Omega = 2$, on trouve :

$$S\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = 1 , \qquad \text{l'unité étant le bit.}$$

Le manque d'information pour ce système à deux événements est **maximum** et égal à 1 bit dans le cas d'équiprobabilité.

c Propriétés

Les propriétés suivantes montrent que la définition donnée de S convient pour la mesure du manque d'information concernant un système.

- S est définie positive : pour tout $\{P_m\}$ vérifiant les conditions (3a) et (3b),

$$S \geq 0 .$$

- S est totalement symétrique : toute permutation des P_m laisse S inchangée :

$$S\left(P_1, P_2, \cdots, P_\Omega\right) = S\left(P_4, P_1, \cdots\right) = \cdots$$

3. La définition de l'entropie statistique (4a) est complétée par $P_m \ln P_m = 0$ si $P_m = 0$ puisque $x \ln x \to 0$ lorsque $x \to 0$.

- S est additive : considérons deux ensembles **indépendants** d'événements possibles $\{e_m\}$, $m = 1..M$ et $\{e'_{m'}\}$, $m' = 1..M'$ auxquels correspondent les deux ensembles de probabilités $\{P_m\}$ et $\{P'_{m'}\}$, vérifiant les conditions générales (3a) et (3b). Une expérience "double" dans laquelle se produisent un événement e_m et un événement $e'_{m'}$ a pour probabilité :

$$P_{m,m'} = P_m \cdot P_{m'} \tag{5a}$$

en appliquant (A 2) car les deux séries d'évènements sont indépendants. D'après la définition (4a), l'entropie statistique associée à cette expérience double est

$$S\left(\left\{P_{m,m'}\right\}\right) = -k \sum_{m=1}^{M} \sum_{m'=1}^{M'} P_{m,m'} \ln P_{m,m'} \tag{5b}$$

et, en reportant (5a) dans (5b), on obtient :

$$S\left(\left\{P_{m,m'}\right\}\right) = S\left(\{P_m\}\right) + S\left(\{P_{m'}\}\right) \ . \tag{5c}$$

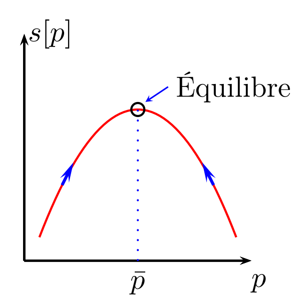
Le *manque d'information* dans l'expérience double est ici *la somme* des manques d'information sur chacun des deux ensembles *indépendants*.

- L'entropie est extensive : c'est lié à l'additivité de S et on le revérifiera ultérieurement sur des exemples physiques.
- Minimum de S : l'entropie statistique s'annule lorsque l'une des probabilités vérifie $P_{m_0} = 1$:

$$S\left(0,\ 0,\ 0,\ \cdots,\ 1,\ 0,\ 0\cdots,0\right) = 0 \ .$$

Cette valeur est un minimum absolu, ce qui signifie que *l'information* est *complète* (manque d'information nul).

- Maximum de S : comme P_m est une probabilité avec $0 \leq P_m \leq 1$, l'entropie statistique est une fonction positive ou nulle, à concavité tournée vers le bas :



Le maximum de S correspond à la configuration d'équilibre thermodynamique.
► Quand il n'existe aucune contrainte physique imposées au système, notamment s'il est isolé,[4] ce minimum est réalisé pour

$$\bar{P}_m = \frac{1}{\Omega} \ ,$$

où Ω est le nombre de configurations. On verra que cette situation correspond à l'ensemble d'équilibre *microcanonique*.

4. Un système isolé n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

d De l'entropie statistique à l'entropie thermodynamique

L'entropie définie en (4a), vérifiant les propriétés développées au paragraphe précédent, possède de ce fait les propriétés requises par **l'entropie thermodynamique classique** à l'équilibre :

i La relation (5c) établit que S est une fonction additive d'ensemble ; propriété partagée avec l'entropie thermodynamique classique.

ii S présente un maximum dans le cas où tous les événements sont équiprobables (cas du système isolé). Ce sera l'objet de la physique statistique de vérifier que, dans ce cas, les événements équiprobables ont lieu à **l'équilibre** et que l'entropie est alors maximale. Ceci correspond entièrement au deuxième postulat de la thermodynamique.

iii L'entropie statistique S, définie par la relation (4a), s'identifie à l'entropie thermodynamique classique avec le choix $k = k_{\mathrm{B}}$ pour les **systèmes à l'équilibre**. Attention, cependant, que les notions d'entropie statistique S ainsi que d'entropie thermodynamique peuvent être prolongées pour des systèmes **hors équilibre**. Dans ce cas, elles ne coïncident pas.

4 Postulat d'entropie maximale

Le principe même de la démarche probabiliste adoptée en physique statistique conduit à affecter à chaque état microscopique –qu'on notera génériquement m– une certaine probabilité P_m de concourir à la réalisation d'un état macroscopique M particulier. Le problème central de la physique statistique est de déterminer cette loi de probabilité. D'une façon générale, lorsque le système est à l'équilibre, il n'y a, a priori, aucune raison de penser qu'il y ait une quelconque différence de réalisations entre les différents micro-états accessibles, ce qui doit conduire à une entropie maximale puisque le défaut d'information est alors le plus grand. Cette conviction est érigée en un principe, appelé **principe d'entropie maximale** qui sert d'unique fondement à toute la physique statistique des systèmes à l'équilibre. Il s'énonce ainsi :

> Un état macroscopique est à l'équilibre lorsque son entropie statistique est maximale compte tenu des contraintes imposées au système.

Dit d'une autre façon encore : un état hors d'équilibre évoluera jusqu'à ce qu'il ne contienne pas plus d'informations que celles associées aux contraintes qui s'exercent sur lui. La validité de la Physique Statistique repose sur le fait qu'à la limite thermodynamique :

> - tous les ensembles d'équilibre sont équivalents,
> - à chacun d'eux est associée une fonction macroscopique identifiable à un potentiel thermodynamique.

5 Exercices

a Micro-états et macro-états

Un système physique composé de deux particules compte trois niveaux d'énergie équidistants ($\epsilon_0 = 0, \epsilon_1 = \epsilon, \epsilon_2 = 2\epsilon$) sur lesquels peuvent se répartir ces deux particules.

i On se place d'abord dans le cas de particules discernables et de niveaux d'énergie non dégénérés.
- Combien il y a-t-il d'états macroscopiques d'énergie totale $E = 2\epsilon$?
  N.B. : on les distingue selon le tau d'occupation de leurs niveaux d'énergie.
- Combien il y a-t-il de configurations microscopiques possibles pour chacun des états macroscopiques déterminés précédemment ?
- En déduire l'état macroscopique le plus probable.

ii Reprendre le problème dans le cas de particules discernables à répartir sur les niveaux d'énergie $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$, de dégénérescences, respectivement, $1, 2, 1$.

iii Reprendre le problème dans le cas de particules indiscernables à répartir sur les niveaux d'énergie $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2$ d'abord non dégénérés, puis de dégénérescences, respectivement, $1, 2, 1$.

b Oscillateur harmonique à une dimension

Un oscillateur harmonique classique unidimensionnel a pour hamiltonien

$$H(x,p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 \, x^2 \ ,$$

où ω représente la pulsation et m la masse de la particule qui vibre sur un axe.

i Quelle est la dimension de l'espace des phases ?

ii Donner la trajectoire du système ainsi que son équation pour une énergie ε fixée.

iii Connaissant la condition initiale où la position et l'impulsion vérifient $x(t = 0) = x_0$, $p(t = 0) = 0$, exprimer l'énergie fixée ε en fonction de x_0.

iv Calculer Ω le nombre de micro-états accessibles à l'oscillateur harmonique classique d'énergie comprise entre ε et $\varepsilon + \delta\varepsilon$.

v Comparer ce résultat au calcul quantique : les énergies d'un oscillateur harmonique quantique à une dimension sont données par $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$.

vi On fait l'approximation suivante : on calcule Ω non plus sur la couronne définie par $\varepsilon \leq H(x,p) \leq \varepsilon + \delta\varepsilon$ mais sur toute l'aire $H(x,p) \leq \varepsilon$. Recalculer Ω.

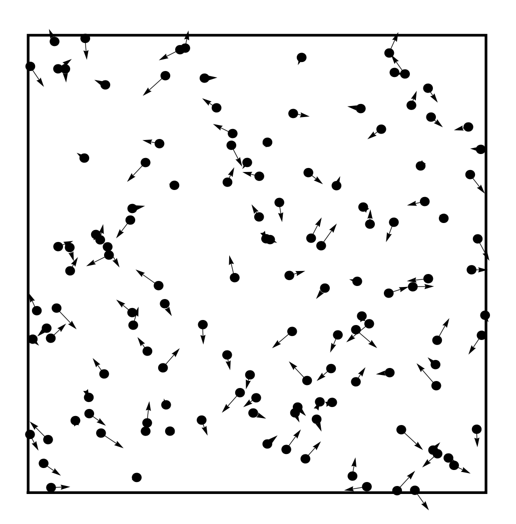
vii Déduire de la dernière expression de Ω l'entropie S.

viii On montrera au chapître suivant la formule $1/T = \partial S/\partial\varepsilon$; calculer la température T et l'exprimer en fonction de l'énergie ε.

Chapitre III L'ensemble microcanonique

1 Postulat fondamental

a Système isolé



On considère un gaz, un fluide ou un solide, composé de particules. Si elles sont toutes identiques, on dit que le fluide ou le gaz est simple, ou que le solide est pur. Sinon, c'est un système à plusieurs composants. On étudie le système formé par ces particules à l'équilibre, considéré comme isolé, c'est à dire n'échangeant ni énergie, ni chaleur, ni particules avec l'extérieur. On supposera de plus qu'il est placé dans une enceinte rigide. On travaille alors dans l'ensemble microcanonique d'équilibre thermodynamique (ou plus simplement **ensemble microcanonique**). Les contraintes $\delta U = 0$ et $\delta Q = 0$ imposent [1] $\delta W = 0$, autrement dit aucune force ne travaille.

Les paramètres macroscopiques suivants sont donc fixés : E l'énergie totale du système, N le nombre de particule (plus précisément, s'il existe N_1 particules de l'espèce A_1, N_2 de l'espèce A_2, et ainsi de suite, les nombres N_i sont conservés composant par composant) et V le volume de l'enceinte. De plus, on montrera que l'entropie S est également constante dans l'ensemble microcanonique.

On peut toutefois généraliser ces définitions et inclure le cas où des forces travaillent, par exemple un champ de force extérieur agissant sur les particules, à condition de compter les énergies d'interaction dans le bilan. On perd alors la contrainte $\delta U = 0$

1. Voir la section de thermodynamique ci-après.

et on ne garde que $\delta Q = 0$. On peut montrer dans ce cas que l'entropie S est le seul paramètre macroscopique, mais nous ne l'étudierons pas.

b Application du principe d'entropie maximale

α Multiplicateur de Lagrange

On calcule l'entropie thermodynamique à partir de l'entropie statistique donnée par la formule (4a) avec $k = k_{\mathrm{B}}$. On va appliquer le principe d'entropie maximale pour la déterminer. Remarquons d'abord que l'entropie statistique est effectivement maximale pour la distribution uniforme P_m =const.= $1/\Omega$, $\forall m$, avec Ω le nombre de configurations, lorsque le système n'est soumis à aucune contrainte. Le problème se ramène à déterminer le maximum de la fonctionnelle $s[P\,] \equiv s[P_1, \cdots, P_\Omega] = -k_{\mathrm{B}} \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m$, compte tenu de la contrainte de normalisation des probabilités $\sum_{m=1}^{\Omega} P_m = 1$. Ce problème d'extrémalisation avec contraintes peut être appréhendé par la méthode des multiplicateurs de Lagrange (voir annexe D). Il faut donc déterminer la solution de l'équation [2]

$$\frac{\partial}{\partial P_m}\left[-k_{\mathrm{B}} \sum_{m=1}^{\Omega} P_m \ln P_m + \lambda_0 \left(\sum_{m=1}^{\Omega} P_m - 1\right)\right] = 0 \ ,$$

où λ_0 désigne le multiplicateur associé à la contrainte. Les équations d'extrémalisation de $\tilde{S}$ s'écrivent

$$\frac{d\tilde{S}}{dp_i} = 0 \iff -k_{\mathrm{B}} \log(p_i) - k_{\mathrm{B}} + \lambda_0 = 0 \ ; \qquad (6a)$$

$$\frac{d\tilde{S}}{d\lambda_0} = 0 \iff \sum_{i \in \mathcal{I}} p_i = 1 \ . \qquad (6b)$$

β Équiprobabilité

La relation (6b) qui exprime que $\tilde{S}$ est extrémale par rapport à λ_0 redonne exactement la relation (3b) qu'on avait écartée. La relation (6a) donne

$$\bar{P}_m = \mathrm{e}^{-1+\lambda_0/k_{\mathrm{B}}} \ ,$$

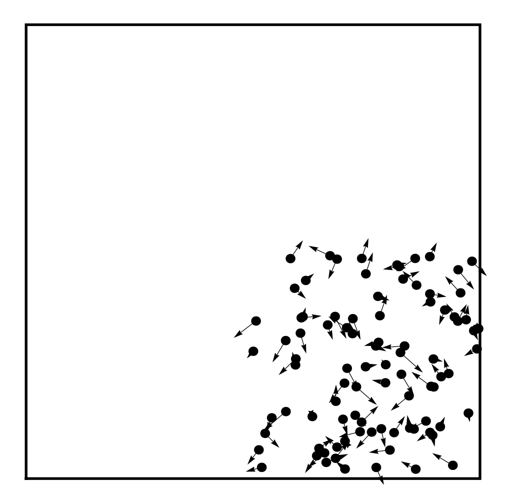
ce qui n'est guère parlant. Cependant, λ_0 est déterminé par la relation $\sum_{m=1}^{\Omega} P_m = 1$, qui implique la relation $\Omega\, \mathrm{e}^{-1+\lambda_0/k_{\mathrm{B}}} = 1$. La distribution d'entropie statistique maximale devient alors

$$\bar{P}_m = \frac{1}{\Omega} \ . \qquad (7)$$

On constate que « *les probabilités de chaque configuration sont égales quand on se place dans l'ensemble microcanonique.* » L'ensemble microcanonique correspond à l'ensemble probabiliste d'information minimale et toutes les configurations y sont équivalentes.

Il ne faut pas se méprendre sur l'interprétation de ce principe. Considérons par exemple une configuration totalement improbable où les particules sont confinées dans un coin du volume :

2. En toute rigueur, la condition qui suit ne permet que de déterminer des extrema de S (maximum ou minimum). Il faudrait encore montrer que la distribution trouvée est un *maximum*, ce qui n'est pas vraiment nécessaire puisque l'entropie statistique est concave.



Cette configuration a autant de chance de se produire que la configuration plus réaliste représentée au début de la section ! ce qui semble contre-intuitif. Il faut considérer l'ensemble des configurations irréalistes et les comparer avec l'ensemble des configurations réalistes : le rapport entre le cardinal du premier et celui du second est un nombre infiniment petit, de sorte que, globalement, les premières n'ont aucune chance d'être réalisées, comparées aux secondes. La statistique sur les nombres de configurations contient toute l'information pertinente et compense l'absence apparente d'information qui s'exprime par l'équiprobabilité de chaque configuration.

γ Fonction de partition

Le nombre de configuration est appelé *fonction de partition de l'ensemble microcanonique* et noté Ω (ou parfois Z_{mc}).

δ Formule de Boltzmann de l'entropie

On va maintenant retrouver la formule de Boltzmann, qui permet d'exprimer l'entropie à l'aide de Ω. On réinjecte la formule (7) dans la définition de l'entropie statistique, ce qui donne :

$$S = -k_{\text{B}} \sum_{i \in \mathcal{I}} p_i \log(\frac{1}{\Omega}) = k_{\text{B}} \log(\Omega) \underbrace{\sum_{i \in \mathcal{I}} p_i}_{=1} = k_{\text{B}} \log(\Omega) \ . \tag{8}$$

Cette dernière formule est la définition de l'entropie thermodynamique, proposée par Boltzmann. À l'équilibre thermodynamique, l'entropie statistique et l'entropie thermodynamique se confondent ; attention, ceci ne reste valable qu'au voisinage de l'équilibre.

L'entropie mesure le désordre d'un système. Le cas où un système ne possède qu'un seul état (quand tous les paramètres sont gelés) correspond à $S = 0$, c'est l'ordre absolu.

On peut remarquer que le multiplicateur de Lagrange s'écrit

$$\lambda_0 = -k_{\text{B}} \log(\Omega) + k_{\text{B}} \ ,$$

soit $\lambda_0 = -S + k_{\text{B}}$. On vérifie que λ_0 est un paramètre physique macroscopique.

c Densité d'états

α Calcul de la fonction de partition

On calcule la fonction de partition avec les variables conjuguées de position et d'impulsion, en passant au continu. Plaçons-nous, pour clarifier les idées, à trois dimensions d'espace. On note toujours $d\Gamma \equiv d^3q_1 d^3p_1 \cdots d^3q_N d^3p_N$ et on obtient alors

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H}=E,V} d\Gamma \ , \tag{9}$$

où on a précisé le domaine d'intégration $V_\Gamma = (\mathcal{H} = E, V)$ conformément aux contraintes dans l'ensemble microcanonique.

β Densité d'états intrinsèque

Par définition, la densité d'états est le facteur qui provient du passage d'une somme discrète à une intégrale. Si on choisit des variables conjuguées et qu'on travaille dans l'ensemble microcanonique, on voit, dans l'expression précédente, qu'il vaut

$$\rho = \frac{1}{h^{3N}} \ . \tag{10}$$

L'expression (10) de ρ doit parfois être reformulée dans des cas particuliers. Toutefois, l'illustration du résultat fondamental de l'ensemble microcanonique demeure toujours : la densité d'états pour des variables conjuguées est constante.

γ Facteur d'indiscernabilité

La formule (9), adjointe à (8), met déjà en relief l'extensivité de l'entropie. Cependant, il n'a pas été tenu compte de l'indiscernabilité des particules. Ce problème a été soulevé puis résolu par Gibbs à la fin du 19ème siècle. On a vu au chapitre précédent qu'il faut diviser l'expression de Ω par $N!$ pour tenir compte de toutes les permutations possibles entre particules.[3] Précisons les choses.

Quand on effectue une permutation, on passe d'un état à un autre état, ces deux états ont été comptés séparément dans Ω. Pourtant, ils sont physiquement identiques. Le génie des physiciens a été de comprendre qu'il fallait ne pas les compter séparément.

De façon plus générale, quand on fait agir le groupe des permutations sur les configurations, on peut montrer que les classes d'équivalences ont toutes exactement $N!$ éléments, qui doivent être identifiés, ce qui explique qu'il suffit exactement de diviser par ce facteur pour trouver le bon nombre de classes. Cet argument n'est valable que dans une approche classique continue. Quand des observables, notamment l'énergie, sont quantifiées, on vérifiera, dans la partie sur les calculs statistiques semi-quantiques, que ce facteur n'est correct que pour des fermions.

2 Exemple de calcul de la fonction de partition

a Le cas du gaz parfait

Un gaz est considéré parfait lorsque les particules n'interagissent pas entre elles : l'énergie potentielle d'interaction entre les particules $U(r_i, r_j) = 0$ est nulle $\forall r_i, r_j$. Dans

3. Ceci ne change pas la densité (10) calculée précédemment car le facteur $1/N!$ ne participe pas formellement à la densité mais il faut bien le prendre en compte.

ce cas, l'hamiltonien se réduit à la contribution cinétique de chacune des particules : $\mathcal{H} = \sum_i \frac{1}{2}\frac{\|\vec{p}_i\|^2}{m}$. Le système des N particules **libres** de se mouvoir dans le volume V est à l'équilibre avec l'énergie E fixée à δE près (grâce à des parois adiabatiques).

La fonction de partition microcanonique de ce gaz parfait se calcule d'après (9) :

$$\begin{aligned}
\Omega(N,V,E) &= \frac{1}{N!(h)^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \int_{E<\mathcal{H}<E+\delta E, V} d^3r_i \; d^3p_i \\
&= \frac{1}{N!(h)^{3N}} \underbrace{\int_V d^3r_1 \cdots d^3r_N}_{=V^N} \int_{E\leq\mathcal{H}<E+\delta E} d^3p_1 \cdots d^3p_N \; .
\end{aligned}$$

L'équation $\frac{1}{2m}\sum_i \|\vec{p}_i\|^2 = E$ (resp. $\frac{1}{2m}\sum_i \|\vec{p}_i\|^2 = E + \delta)$ correspond à une hyperboule de rayon $\sqrt{2mE}$ (resp. $\sqrt{2m(E+\delta E)}$) en dimension $3N$ (les $3N$ degrés de liberté des impulsions puisque les $3N$ degrés de liberté des positions ont déjà été intégrés pour donner le facteur V^N). Le volume de l'espace des impulsions accessibles au système est donc celui compris entre les deux hyperboules de rayon $\sqrt{2mE}$ et $\sqrt{2m(E+\delta E)}$. Le volume d'une hyperboule de rayon R en dimension d étant donné par : $V_d(R) = \frac{\sqrt{\pi^d}}{\Gamma(\frac{d}{2}+1)}\; R^d$ (voir annexe C), on en déduit :

$$\begin{aligned}
\Omega(N,V,E) &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(\pi)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \left[\sqrt{2m(E+\delta E)}^{3N} - \sqrt{2mE}^{3N}\right] \\
&\simeq \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(\pi)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} (2mE)^{3N/2} \left[1 + \frac{3N\delta E}{2E} - 1\right] \\
&= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \frac{3N}{2}\frac{\delta E}{E} \; .
\end{aligned}$$

b Calcul des grandeurs thermodynamiques

α Variante simple du calcul de Ω

On a accès aux grandeurs physiques (température, pression et potentiel chimique microcanoniques) en calculant directement le nombre de micro-états Γ pour lesquels $\mathcal{H} \leq E$ (cette expression est équivalente à la précédente et la remplacera dorénavant)

$$\Omega(N,V,E) = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \; .$$

On utilise l'approximation de Stirling (voir annexe C) qui conduit à

$$\ln\left[\Gamma(\frac{3N}{2}+1)\right] \simeq \frac{3N}{2}\ln\frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \; ,$$

pour obtenir le logarithme de la fonction de partition et, partant, l'entropie du système :

$$\ln\Omega(V,E,N) = N\left(\frac{5}{2} + \ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln(\frac{4\pi mE}{3h^2N}) + \underbrace{\frac{1}{N}\left(\ln\frac{3N}{2} + \ln\frac{\delta E}{E}\right)}_{\text{termes provenant de l'expression première de } \Omega \text{ et négligeables}}\right) \; .$$

β Grandeurs thermodynamiques

En définissant la densité $n = \frac{N}{V}$ et l'énergie par particule $\varepsilon = \frac{E}{N}$ (deux grandeurs intensives) et en prenant la limite $N \to \infty$, qui correspond à la limite thermodynamique, on obtient (les termes éventuels en $1/N$, $\ln N/N$ ou $\delta E/E$ sont négligeables) :

$$S(N, E, V) = k_{\mathrm{B}} \ln \Omega(N, E, V) = N k_{\mathrm{B}} \left[\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m \varepsilon}{3(h^3 n)^{2/3}} \right) \right]$$

et on vérifie le caractère extensif de S.

3 Lois thermodynamiques

a Premier principe

α Énonce historique

Le premier principe de la thermodynamique stipule que la variation d'énergie, qui est une différentielle totale, s'écrit :

$$dE = \underbrace{\delta Q}_{\text{échange de chaleur}} + \underbrace{\delta W}_{\text{travail des forces}} . \tag{11a}$$

C'est la généralisation aux gaz, fluides et autres systèmes statistiques, du théorème de l'énergie cinétique de la mécanique ponctuelle. Le premier terme correspond aux transferts de température entre corps et on verra que la température exprime l'agitation cinétique des particules, appelée ainsi agitation thermique.

Le second terme s'identifie directement, mais son calcul est très différent des calculs de travaux, tels qu'on les fait en mécanique du point.

Ces deux termes ne sont pas des différentielles exactes, d'où leur notation. [4]

β Chaleur

Si un système évolue de façon quasi-statique, l'évolution est réversible et on est autorisé à écrire :

$$\delta Q_{\mathrm{rev}} = T dS , \tag{11b}$$

tandis que, lors d'une réaction irréversible, on a

$$\delta Q_{\mathrm{irr}} < T dS$$

car dS se décompose en

$$dS = dS_{\mathrm{ech}} + dS_{\mathrm{créa}} = \frac{\delta Q}{T} + dS_{\mathrm{créa}} . \tag{11c}$$

Autrement dit, il existe une partie dite de création de la variation d'entropie, qui ne correspond à aucun échange de chaleur.

4. Contrairement à $\int dE$, l'intégrale $\int \delta W$ dépend du chemin choisi pour l'intégration.

γ Travail des forces extérieures

Si le système est soumis à une force extérieure, comme en mécanique du point, il lui correspond un travail, qui s'écrit de façon analogue. On peut citer la force de gravitation (qu'on néglige souvent), un champ électrique ou magnétique.

Certaines forces sont plus spécialement adaptées à la physique statistique. Par exemple, à la force de pression p exercée sur les parois correspond le terme

$$\delta W_{\text{pression}} = -p\delta V \ ,$$

où V est le volume.

δ Potentiel chimique

Le potentiel chimique μ est l'énergie potentielle résultant de toutes les interactions du milieu que subit une particule. $-\mu$ est l'énergie qu'il faut fournir pour extraire la particule. Spontanément, les particules vont là où leur potentiel chimique est le plus bas (là où elles sont le plus stables). On l'appelle, dans d'autres contextes, énergie de cohésion.

Les N_α particules d'une même espèce A_α voient le même potentiel chimique μ_α ; à une variation δN_α de leur nombre leur correspond un terme de travail

$$\delta W_{\text{chimi}} = \mu_\alpha \delta N_\alpha \ .$$

ϵ Énoncé complet

On obtient finalement

$$dE = TdS - pdV + \sum_\alpha \mu_\alpha dN_\alpha \ , \tag{12}$$

équation qui pourra être utilisée tout le temps. En effet, quand $TdS > \delta Q$ (cas irréversible), il vient également des termes irréversibles dans le travail, $\delta W_{\text{irr}} > \delta W_{\text{rev}}$, qui compensent exactement les termes manquants dans la chaleur.

b Le second principe retrouvé

Le principe d'entropie maximale est compatible avec le second principe de la thermodynamique. Celui-ci, qui s'applique plus généralement aux systèmes hors équilibre, stipule que l'entropie croît toujours, lors d'un processus thermodynamique (elle reste constante si le processus est réversible). Ainsi, l'état d'équilibre peut être compris comme l'aboutissement d'un processus irréversible particulier de retour à l'équilibre. À l'équilibre, l'état du système ne peut plus évoluer et l'entropie, de façon correspondante, ne peut plus croître ; elle donc est maximale, comme nous l'avons établi dans les sections précédentes.

c Du microscopique au macroscopique

On peut maintenant résumer les étapes essentielles de la physique statistique, comprise comme le passage du microscopique au macroscopique :

description microscopique		description probabiliste		thermodynamique
$\mathcal{H}(\vec{q}_1,\vec{p}_1,\ldots,\vec{q}_N,\vec{p}_N)$	$\longleftrightarrow$ postulat fondamental + contraintes	$\Omega(E,V,N)$	$\longleftrightarrow$ formule de Boltzmann $S = k_{\mathrm{B}} \ln \Omega$	$S(E,V,N)$

En pratique, on essaiera de suivre cette démarche en calculant Ω pour un hamiltonien donné afin d'obtenir l'équation d'état et d'en déduire la thermodynamique. On en a vu un exemple avec le gaz parfait. Au-delà de l'aspect méthodologique et calculatoire que propose cette démarche, la force de l'approche statistique est de donner une interprétation simple et une image microscopique de situations thermodynamiques non intuitives. On étudiera un exemple élémentaire de création d'entropie irréversible lors d'une détente de Joule Gay-Lussac. Mais avant cela, on va montrer comment on obtient les grandeurs thermodynamiques à partir de la fonction $S(E,V,N)$.

d Calcul des variables macroscopiques à l'équilibre thermodynamique

Pour trouver les quantités thermodynamiques, on va identifier les coefficients de cette différentielle avec ceux de la différentielle formelle

$$dE = \left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{V,N_\alpha} dS + \left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{S,N_\alpha} dV + \sum_\alpha \left.\frac{\partial E}{\partial N_\alpha}\right|_{S,V} dN_\alpha \ .$$

L'énergie est une fonction génératrice, qui permet de calculer toutes les autres quantités thermodynamiques, elle est pour cela appelée *potentiel thermodynamique* de l'ensemble microcanonique.

α Température thermodynamique

On définit la température thermodynamique à partir de (12) :

$$T = \left.\frac{\partial E}{\partial S}\right|_{V,N} \ . \tag{13a}$$

β Pression thermodynamique

De même, on définit la pression thermodynamique à partir de (12) :

$$p = -\left.\frac{\partial E}{\partial V}\right|_{S,N} \ . \tag{13b}$$

γ Potentiel chimique thermodynamique

De même, on définit le potentiel chimique thermodynamique à partir de (12) :

$$\mu = \left.\frac{\partial E}{\partial N}\right|_{S,V} \ . \tag{13c}$$

e Propriétés de l'entropie

α Extensivité

L'entropie est extensive, comme déjà annoncé, ce qui s'écrit :

$$\begin{aligned} S(E_1+E_2,V_1+V_2,N_1+N_2) &= S(E_1,V_1,N_1)+S(E_2,V_2,N_2) \ ; \\ S(E,V,N) &= N\ s(\varepsilon,1/n) \ . \end{aligned}$$

β Stabilité thermodynamique de l'équilibre

De plus, elle vérifie

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{V,N} < 0 \ .$$

Or, la capacité calorifique s'écrit [5]

$$C_v = -\frac{1}{T^2}\left(\left.\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right\rfloor_{V,N}\right)^{-1} \ ,$$

où on utilise la température T, qui a été calculée plus haut. En conséquence, C_v est toujours négative. Il faut noter que C_v est également une quantité extensive.

f Équation d'état du gaz parfait microcanonique

On peut aller plus loin et retrouver l'équation d'état du gaz parfait (on notera $n = N/V$ la densité de particules du gaz et $\varepsilon = E/N$ l'énergie par particule du système).

$$\begin{aligned} \frac{\mu(N,E,V)}{T(N,E,V)} &\equiv -\frac{\partial S}{\partial N}(N,E,V) = -\frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}\ln\left(\frac{4\pi m\varepsilon}{3(nh^3)^{2/3}}\right) \ , \\ \frac{p(N,E,V)}{T(N,E,V)} &\equiv \frac{\partial S}{\partial V}(N,E,V) = \frac{Nk_{\mathrm{B}}}{V} \ \longrightarrow \ pV = Nk_{\mathrm{B}}T \ , \\ \frac{1}{T(N,E,V)} &\equiv \frac{\partial S}{\partial E}(N,E,V) = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}\left(\frac{1}{E}\right) \longrightarrow E = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}T \ . \end{aligned}$$

☞ **Remarques :**

- Les deux dernières relations montrent que le traitement du gaz parfait dans l'ensemble d'équilibre microcanonique redonne bien les équations d'état et d'équipartition de l'énergie (d'un gaz parfait) à la limite thermodynamique.
- On vérifie que, pour le gaz parfait, la capacité à volume constant est constante et s'écrit :

$$C_v = \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}} \ . \tag{14}$$

5. Cette formule n'est jamais indiquée dans les livres, ce qui montre qu'on calcule rarement la capacité calorifique dans l'ensemble microcanonique.

4 Exercices

a Entropie de mélange ; paradoxe de Gibbs

On considère un mélange *idéal* de deux gaz parfaits, c'est-à-dire sans interaction entre eux, dont les particules sont différentes et donc discernables entre elles (mais indiscernables au sein d'une même espèce). On les indicera par 1 et 2 et on notera N_1 et N_2 le nombre de particules de chacune des espèces. Les deux gaz sont initialement (situation I) dans deux enceintes de volume, respectivement, V_1 et V_2, séparées par une paroi diathermique (à l'équilibre thermique), et libres de se déplacer (à l'équilibre mécanique). Le tout est isolé. On retire ensuite la paroi et on laisse les gaz se mélanger (situation F) dans le volume $V = V_1 + V_2$.

i Dans la situation I, on suppose provisoirement les énergies E_1 et E_2 fixées. Montrer que le nombre de configuration de l'ensemble $1 \cup 2$ à l'équilibre s'écrit

$$\widetilde{\Omega}_I(E_1, E_2, V_1, V_2, N_1, N_2) = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \widetilde{\Upsilon}_{\text{th}}(E_1, E_2, N_1, N_2) .$$

ii En réalité, l'énergie E_1 peut varier entre 0 et $E = E_1 + E_2$, de sorte que le nombre de configurations s'écrit, dans la situation I,

$$\Omega_I(E, V_1, V_2, N_1, N_2) = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \Upsilon_{\text{th}}(E, N_1, N_2)$$

avec $\Upsilon_{\text{th}}(E, N_1, N_2) = \int_0^E \widetilde{\Upsilon}_{\text{th}}(E_1, E - E_1, N_1, N_2) \frac{dE_1}{E}$.
Calculer les pressions des gaz en fonction de N_1, N_2, V_1, V_2 et T (qu'on ne calculera pas).

iii Dans la situation F, justifier que le nombre de micro-états accessibles s'écrit :

$$\Omega_F(E, V, N_1, N_2) = \frac{V^{N_1} V^{N_2}}{N_1! N_2!} \Upsilon_{\text{th}}(E, N_1, N_2) .$$

iv Montrer que la pression totale s'écrit comme la somme des pressions partielles de chacun des gaz (la pression partielle est la pression d'une espèce si elle occupait seule l'enceinte).

v Déterminer la variation d'entropie totale $\Delta S = S_F - S_I$ en fonction de N_1, N_2, V_1 et V_2. Interpréter physiquement l'irréversibilité de la transformation $I \to F$.

vi On suppose dorénavant que les gaz ont initialement des pressions égales, $p_1 = p_2$. Donner la relation entre N_1, N_2, V_1 et V_2.

vii Donner, dans ce cas, l'expression de ΔS en fonction des nombres de particules N_1 et N_2.

viii Si les deux gaz sont constituées de particules du **même** type, qui sont donc toutes indiscernables, les pressions initiales étant supposées égales, le précédent calcul aboutit à une création d'entropie $\Delta S > 0$ alors que l'expérience est, dans ce cas, réversible.
Trouver l'expression de $\Omega_F(E, V, N_1, N_2)$ valable dans ce cas et calculer la variation d'entropie correcte.

b Défauts dans les solides

Un cristal est constitué par un réseau régulier de N sites. À température nulle, tous les sites sont occupés. Lorsque la température augmente, divers défauts apparaissent, parmi lesquels des lacunes (défaut d'occupation des sites) que nous étudions ici.

Des lacunes se forment dans le réseau cristallin lorsque des atomes migrent de l'intérieur du cristal vers sa surface. On notera ϵ l'énergie de création d'une lacune et on considérera que les lacunes sont sans interactions au cours de leur formation, autrement dit, l'énergie (fixée) du cristal comprenant n lacunes vaut $E = n\epsilon$.

i Quels sont les degrés de liberté qui permettent de caractériser les micro-états du cristal en présence de lacunes ?

ii On se place désormais dans l'ensemble microcanonique, et on considère le cristal dans le macro-état à n lacunes, d'énergie $E = n\epsilon$ fixée.

Calculer la dégénérescence de ce macro-état, c'est-à-dire le nombre Ω de configurations microscopiques différentes (micro-états) correspondant à ce macro-état.

iii En déduire l'expression de l'entropie.

iv On introduit c, la concentration en lacunes, définie par $c = \frac{n}{N}$.

En utilisant l'approximation de Stirling, montrer que l'entropie S du cristal s'écrit :

$$S = -k_{\mathrm{B}}N\left[c\,\ln c + (1-c)\,\ln(1-c)\right] \ .$$

v Utiliser le premier principe de la thermodynamique sous sa forme différentielle pour retrouver l'expression donnant la température microcanonique T à partir de l'entropie.

vi Utiliser la définition de la température pour montrer que la concentration c vérifie :

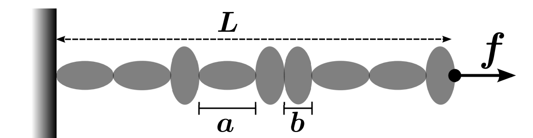
$$c = \frac{1}{1 + \mathrm{e}^{\beta\epsilon}} \ ,$$

où β est un paramètre que l'on précisera.

vii On donne $\epsilon = 1$ eV. Calculer c à température ambiante.

viii Calculer la température de fusion du cristal si l'on estime que 10% de lacunes suffisent à faire effondrer (et donc fondre) le cristal.

c Chaîne polymère et force entropique



On décrit ici le rôle de l'entropie dans la force exercée sur une fibre de laine ou sur une chaîne polymérique (décrite sur la figure ci-dessus). Le brin est fixé à une extrémité et tracté par une force f à l'autre, de façon que sa longueur L soit maintenue constante. Les N liens entre monomères peuvent avoir deux longueurs possibles a ou b suivant leur état ($a > b$). Précisons que l'on ne s'intéresse ici qu'à l'entropie de configuration spatiale de la chaîne $S(L, N)$, dont on suppose qu'elle ne dépend pas de l'énergie (un peu comme pour un gaz parfait). A priori, d'autres degrés de liberté contribuent à l'entropie avec une dépendance en énergie E mais pas en L, si bien que l'entropie totale peut s'écrire $S_{\text{tot}}(E, L, N) = S(L, N) + S'(E, N)$. On peut attribuer une température à la chaîne par l'equation $\frac{1}{T} = \frac{\partial S_{\text{tot}}}{\partial E} = \frac{\partial S'}{\partial E}$. Ce calcul ne nous intéresse pas ici.

i Exprimer la longueur de la chaîne L en fonction du nombre n_a de liens dans l'état a, de N, a et b. On pourra également introduire les longueurs minimale et maximale, L_{min} et L_{max}, que peut acquérir la chaîne.

ii Déterminer le nombre de configurations accessibles pour L donné. En déduire l'expression de l'entropie $S(L, N)$.

iii En appliquant le premier principe à une transformation infinitésimale et réversible, montrer que

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_N .$$

iv Déterminer l'équation d'état $f(L, T)$ puis $L(f, T)$. En particulier, que vaut la longueur d'équilibre en l'absence de force, que l'on notera L_0 ? Décrire les cas limites ainsi que la limite de petite force f.

v On procède à l'expérience suivante : on pend un morceau de caoutchouc à un support et on le tend en y accrochant une masse constante. On chauffe le caoutchouc à l'aide d'un sèche-cheveux. Que se passe-t-il ? Est-ce surprenant ? Interpréter physiquement le comportement.

Chapitre IV Ensemble canonique

1 Distribution et fonction de partition canonique

Une situation fréquente, dite *canonique*, est celle où un système constitué de N particules comprises dans un volume V peut échanger de l'énergie avec l'extérieur. C'est le cas, par exemple, lorsque le système est en relation avec un thermostat qui impose une température T. L'énergie du système n'est plus connue d'une façon absolue, mais fluctue autour d'une valeur moyenne $\langle E \rangle$ fixée (indirectement) par les conditions expérimentales.

Pour qualifier la situation canonique, on parle aussi de systèmes notés par (N, V, T) pour souligner quelles sont les variables non fluctuantes. On représente un ensemble à l'équilibre canonique par le schéma de la figure 4.

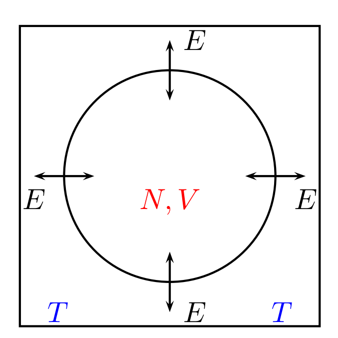


Figure 4 – Système canonique à N, V fixés en équilibre avec un thermostat.

a Expérience de deux systèmes en contact thermique

Considérons un gaz confiné dans un volume, en contact avec un autre gaz, comme représenté sur le schéma 5. On suppose que le contact permet des échanges de chaleur mais pas de particules (de sorte qu'il est inutile de savoir si les gaz des deux systèmes sont différents ou non). L'ensemble est isolé.

On notera E_1 l'énergie du premier système, V_1 son volume et N_1 le nombre de particules qui le constituent, et E_2, V_2, N_2 les grandeurs statistiques analogues pour le second système. Les hypothèses physiques choisies au départ indiquent que V_1, V_2, N_1 et N_2 sont conservées au cours du temps.

De plus, $E = E_1 + E_2$, l'énergie totale de l'ensemble des systèmes, est conservée, car ce grand système est isolé ; on l'étudie dans l'ensemble microcanonique ($V = V_1 + V_2$ et $N = N_1 + N_2$ sont également conservées, mais ce n'est pas pertinent et d'ailleurs N peut ne pas être une grandeur statistique, si les systèmes n'ont pas les mêmes constituants).

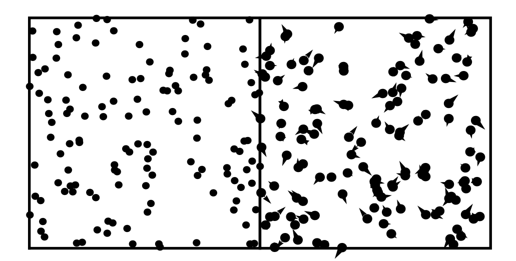


FIGURE 5 – Les systèmes 1 et 2 sont en contact le long de la paroi, qui ne laisse pas passer les particules mais permet les échanges thermiques.

α Entropie maximale à l'équilibre

Comme le grand système est dans l'ensemble microcanonique, à l'équilibre son entropie doit être maximale. Comme les systèmes sont rigidement séparés, le nombre de micro-états s'écrit [1] $\Omega = \Omega_1\Omega_2$ et $S = k_B \log(\Omega) = S_1 + S_2$, où S_i est l'entropie du système i.

S doit être maximale par rapport à toute variable, en particulier par rapport à E_1 (ou E_2, ça donnerait le même résultat). On écrit :

$$\begin{aligned}
\underbrace{0 = \frac{dS}{dE_1}}_{\text{à l'équilibre}} &= \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_1} \\
&= \left.\frac{\partial S_1}{\partial E_1}\right\rfloor_{V_1,N_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\underbrace{\frac{dE - E_1}{dE_1}}_{=\,-1} \\
&= \frac{1}{T_1} - \left.\frac{\partial S_2}{\partial E_2}\right\rfloor_{V_2,N_2} \\
&= \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\,,
\end{aligned} \tag{15}$$

où on a utilisé le fait que E, V_1, V_2, N_1 et N_2 sont conservés. T_1 et T_2 sont les températures thermodynamiques des deux systèmes selon la définition (13a). On en déduit qu'à l'équilibre $T_1 = T_2$: les deux systèmes ont la même température, dès lors qu'on autorise les échanges de chaleur.

β Bain thermostatique

Lorsqu'un des deux systèmes est plus important que l'autre (soit $N_2 \gg N_1$, soit $V_2 \gg V_1$, ces deux conditions sont équivalentes à $E_2 \gg E_1$), le couplage entre les deux ne peut perturber le plus grand. Sa température est fixée et le résultat qu'on vient de montrer prouve que le petit système adopte la température du grand.

On dit que le petit système est thermostaté, ou que le grand est un bain thermostatique. D'autres configurations existent pour imposer la température d'un système.

1. Il n'y a pas de facteur d'indiscernabilité entre les deux systèmes, puisqu'on peut toujours déterminer dans quel système une particule se trouve. Les facteurs d'indiscernabilité sont $1/N_1!$ et $1/N_2!$.

b Application du principe d'entropie maximale

L'application du principe d'entropie maximale (cf. **II 4**) conduit à l'équation

$$\frac{\partial}{\partial P_m}\left[-k_\mathrm{B}\sum_m P_m \ln P_m + \lambda_0\left(\sum_m P_m - 1\right) + \lambda_E\left(\sum_m P_m E_m - \langle E\rangle\right)\right] = 0 \ ,$$

avec des notations comprénehsibles. On obtient ainsi

$$\bar{P}_m = \mathrm{e}^{-1+\frac{\lambda_0}{k_\mathrm{B}}+\frac{\lambda_E}{k_\mathrm{B}}E(m)}$$

et, en utilisant encore la contrainte $\sum_m P_m = 1$, on obtient la distribution canonique (ou distribution de Gibbs-Boltzmann),

$$\bar{P}_m = \frac{\mathrm{e}^{\frac{\lambda_E}{k_\mathrm{B}}E(m)}}{Z(\lambda_E)} \ ,$$

où la constante de normalisation

$$Z(\lambda_E) \equiv \sum_m \mathrm{e}^{\frac{\lambda_E}{k_\mathrm{B}}E(m)}$$

est connue sous le nom de *fonction de partition canonique*. Cette distribution n'est pas uniforme, mais pondérée exponentiellement par l'énergie du micro-état concerné.

Le multiplicateur de Lagrange λ_E est, quant à lui, fixé par la deuxième contrainte :

$$U = \sum_m \bar{p}(m)E(m) \ ,$$

où on a utilisé la notation traditionnelle $U \equiv \langle E\rangle_{\text{éq}}$ pour désigner l'énergie interne des états d'équilibre en physique macroscopique. On montre que λ_E s'obtient de façon implicite par l'expression :

$$k_\mathrm{B}\frac{\partial \ln Z(\lambda_E)}{\partial \lambda_E} = U \ .$$

La distribution canonique se trouve ainsi parfaitement caractérisée. La signification physique de λ_E est expliquée à la section suivante.

2 Entropie d'équilibre

a Statistique de Boltzmann

Calculons l'entropie. Puisque $\bar{p}(m) = Z^{-1}\,\mathrm{e}^{\frac{\lambda_E}{k_\mathrm{B}}E(m)}$, un calcul élémentaire donne

$$S = k_\mathrm{B}\,\ln Z(\lambda_E) - \lambda_E\, U \ .$$

Mais comme $U = k_\mathrm{B}\partial \ln Z/\partial\lambda_E$, d'après la transformation de Legendre (cf. annexe E), il apparaît que $S(U)$ est la transformée de Legendre de $k_\mathrm{B}\ln Z(\lambda_E)$. Autrement dit,[2] $dS = -\lambda_E\, dU$ et on en déduit donc que

$$\lambda_E = -\frac{\partial S}{\partial U} \ .$$

2. On a : $d(k_\mathrm{B}\ln Z) = \frac{k_\mathrm{B}\partial \ln Z}{\partial\lambda_E}\, d\lambda_E = U\, d\lambda_E$, d'où $dS = U\, d\lambda_E - \lambda_E\, dU - U\, d\lambda_E = -\lambda_E\, dU$.

Cette formule établit un lien entre une grandeur issue de notre calcul statistique λ_E et la fonction d'état $S(U)$ de la thermodynamique macroscopique. Le premier principe de la thermodynamique (11a) a établi que $\partial S/\partial U = 1/T$. Un usage très répandu est de noter $\beta = 1/(k_\mathrm{B}T)$ proportionnel à l'inverse de la température. Les expressions définitives de la distribution canonique (ou *distribution de Boltzmann*) et de la fonction de partition canonique sont finalement données par :

$$\boxed{\bar{p}(m) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta E(m)}}{Z(\beta)}\ , \quad Z(\beta) \equiv \sum_m \mathrm{e}^{-\beta E(m)}}\ .$$

À température fixée, les états microscopiques les plus probables (exponentiellement) sont les états de basse énergie.

Dans le cadre classique, les formules précédemment définies (fonctions de partition, moyennes, ..) devront être interprétées avec la règle (1). La fonction de partition canonique des systèmes constitués de particules classiques indiscernables [3] s'écrit :

$$\boxed{Z(\beta, N) = \frac{1}{N!}\int \frac{d^{3N}r d^{3N}p}{h^{3N}}\,\mathrm{e}^{-\beta E(\vec{r}^{\,N},\,\vec{p}^{\,N})}}\ .$$

b Distribution de Maxwell

On peut aller un peu plus loin car les degrés de liberté d'impulsion peuvent être complètement intégrés dans le cas des systèmes classiques. En effet, l'énergie totale s'écrit :

$$E(\vec{r}^{\,N}, \vec{p}^{\,N}) = \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m}\right) + U_N(\vec{r}^{\,N})\ ,$$

où U_N représente l'énergie potentielle d'interaction entre les particules de masse m et/ou avec un champ extérieur. La fonction de partition peut donc s'écrire :

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{N!}\left[\int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{d^{3N}p}{h^{3N}}\,\mathrm{e}^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m}}\right]\left[\int_V d^{3N}r\mathrm{e}^{-\beta U_N(\vec{r}^{\,N})}\right]\ , \tag{16}$$

où V désigne volume physique où les particules sont libres de se mouvoir.

► L'intégrale multiple sur les impulsions peut être calculée de façon exacte. Cela résulte des propriétés de factorisation de l'exponentielle : $\mathrm{e}^{-\beta\sum_i\|\vec{p}_i\|^2/2m} = \prod_i \mathrm{e}^{-\beta\|\vec{p}_i\|^2/2m}$, et des intégrales gaussiennes (cf. annexe B) :

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} \frac{d^{3N}p}{h^{3N}}\,\mathrm{e}^{-\beta\sum\limits_{i=1}^{N}\frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m}} = \prod_{i=1}^{N}\int_{\mathbb{R}^3}\frac{d^3p_i}{h^3}\,\mathrm{e}^{-\beta\frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m}} = \left(\int_{\mathbb{R}^3}\frac{d^3p}{h^3}\,\mathrm{e}^{-\beta\frac{\|\vec{p}\|^2}{2m}}\right)^N = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} = \Lambda^{-3N}\ ,$$

où on a introduit la **longueur d'onde thermique** (ou longueur thermique de de Broglie) d'une particule de masse m portée à la température T par

$$\boxed{\Lambda = (\beta h^2/2\pi m)^{1/2} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_\mathrm{B}T}}}\ . \tag{17}$$

3. La division par $N!$ doit être omise lorsqu'on traite des particules discernables.

▶ On peut finalement écrire la fonction de partition canonique des systèmes constitués de particules indiscernables obéissant à la mécanique classique sous la forme[4] :

$$Z(\beta, N) = \frac{1}{N!\,\Lambda^{3N}}\, Q_N(\beta, N) \; ; \tag{18a}$$

$$Q_N(\beta, N) \equiv \int d^3r^{\,N} \mathrm{e}^{-\beta U(\vec{r}^{\,N})} \; ; \tag{18b}$$

Q_N s'appelle *l'intégrale de configuration.*

▶ On notera en particulier que, pour des particules classiques à l'équilibre thermodynamique, la loi de distribution des impulsions, $\mathcal{P}(\vec{p}^N)$, s'écrit, indépendamment des positions spatiales, sous la forme :

$$\mathcal{P}(\vec{p}_1, \cdots, \vec{p}_N) = \prod_{i=1}^{N} (2\pi m k_\mathrm{B} T)^{-3/2}\ \mathrm{e}^{-\beta \|\vec{p}_i\|^2/2m} \; . \tag{19}$$

Il s'agit de la **loi de distribution des impulsions de Maxwell**.

c Cas de particules indépendantes

Pour des particules ou degrés de liberté discernables tels que $E_\ell = \sum_i \varepsilon_i(n_i)$, alors

$$Z = \prod_i z_i \quad \text{avec} \quad z_i = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta\varepsilon_i(n)} \text{ (cas discret) ou } z_i = \int \frac{d^3q d^3p}{h^3} \mathrm{e}^{-\beta h_i(\vec{q},\vec{p})} \text{ (cas continu).}$$

Si, de plus, les particules ou degrés de liberté sont identiques, on a

$$Z = z^N \; ; \tag{20a}$$

si les particules sont identiques **et** indiscernables,

$$Z = \frac{z^N}{N!} \; . \tag{20b}$$

3 Potentiel thermodynamique

Pour le moment, la fonction de partition Z intervient comme une constante de normalisation à laquelle n'est attachée aucune signification physique. Comme on va le découvrir maintenant, il apparaît que ce n'est pas Z mais son logarithme qui a une signification physique simple.

Pour s'en convaincre, substituons l'expression $\lambda_E = -1/T$ dans l'entropie d'équilibre canonique. On trouve :

$$\boxed{F = -k_\mathrm{B} T \ln Z} \; ,$$

4. Si les particules sont discernables, il faut omettre le facteur $N!$.

où on a introduit la notation $F \equiv U - T\,S$ qui représente, en physique macroscopique, l'énergie libre[5] du système étudié. Ainsi, dans l'ensembe canonique, le logarithme de la fonction de partition s'identifie avec l'énergie libre du système. Il est important de souligner que Z étant une fonction de β, c'est-à-dire de la température T, on trouve que l'énergie libre $F = F(T)$ est une fonction *naturelle* de T. Ceci découle du fait que $F(T)$ est la transformée de Legendre[6] de $U(S)$.

Pour rendre les choses un peu plus concrètes, considérons le cas d'un fluide (gaz ou liquide), contenu dans un récipient de volume V, comportant N molécules, et en équilibre avec un thermostat qui lui impose la température T. Dans cette situation simple, au cours d'une transformation où le volume varie de dV et le nombre de particules de dN, le fluide reçoit le travail $\delta W = -p\,dV + \mu\,dN$, où p et μ représentent la pression et le potentiel chimique. La différentielles dF peut être obtenue à partir de (12) et s'écrire :

$$dU = T\,dS - p\,dV + \mu\,dN \quad \Rightarrow \quad dF = -S\,dT - p\,dV + \mu\,dN \ . \tag{21}$$

La relation (21) est très importante, car elle permet de calculer directement l'entropie, la pression et le potentiel chimique à partir de l'expression statistique de l'énergie libre :

$$\boxed{S \equiv -\frac{\partial F}{\partial T} \ , \qquad p \equiv -\frac{\partial F}{\partial V} \ , \qquad \mu \equiv +\frac{\partial F}{\partial N} \ .}$$

C'est pour cette raison qu'on dira que le potentiel thermodynamique dans une situation d'équilibre canonique est donné par l'énergie libre F du système étudié. Pour compléter le tableau, on se souviendra que l'énergie interne[7] a été obtenue précédemment, elle aussi, par dérivation de $\ln Z$:

$$U = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial(\beta F)}{\partial \beta} \ ,$$

de sorte que l'obtention des grandeurs physiques au moyen de la physique statistique, dans le cadre canonique, résulte uniquement du calcul de l'énergie libre $F = -k_{\mathrm{B}}T\,\ln Z$ (qui prend le rôle de potentiel thermodynamique).

4 Théorème d'équipartition de l'énergie

Les système pour lesquels on sait calculer les fonctions de partition sans approximation sont évidemment exceptionnels. Presque tous les cas connus correspondent à des situations unidimensionnelles où les calculs, quoique complexes, peuvent parfois être menés à leur terme[8]. Il existe cependant un cas, celui des systèmes classiques avec interactions quadratiques, que nous discutons dans cette section, pour lequel un calcul exact est possible. Ce résultat particulier constitue *le théorème dit d'équipartition de l'énergie.*

5. Précisément, l'énergie libre de Helmholtz.
6. En effet, comme $T = \partial U/\partial S$ (par le premier principe), on a $F(T) = U(S) - S\,\frac{\partial U}{\partial S}$.
7. On peut utiliser directement $U = F + T\,S$, une fois F et S calculées.
8. Un contre-exemple fameux et riche d'enseignements, est le calcul exact par Onsager de l'énergie libre du modèle d'Ising ferromagnétique à deux dimensions d'espace.

Le théorème d'équipartition de l'énergie repose sur les égalités mathématiques suivantes :

$$z \equiv \int_{\mathbb{R}} \mathrm{e}^{-\beta x^2/2}\, dx = \left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad \langle \varepsilon \rangle \equiv -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_\mathrm{B} T}{2}\ . \qquad (22)$$

► Dans ces expressions, z représente la fonction de partition canonique d'un système à un seul degré de liberté dont l'énergie s'écrit $\varepsilon(x) = x^2/2$; $\langle \varepsilon \rangle$ s'identifie alors avec l'énergie moyenne correspondante.
► La formule (22) se généralise au cas d'un système où l'énergie totale est une fonction quadratique, définie positive, de n coordonnées généralisées qu'on note génériquement q_i. Un cas correspondant à cette situation est celui des oscillateurs linéaires en interaction. En utilisant les résultats donnés en annexe F et pour les mêmes raisons mathématiques que ci-dessus, on trouve pour ce système :

$$\boxed{E(q^n) \equiv \tfrac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{n} q_i\, M_{ij}\, q_j \quad \Rightarrow \quad \langle E \rangle = -\tfrac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = n\, \tfrac{k_\mathrm{B} T}{2}\ ,}$$

où M est une matrice $n \times n$ réelle et symétrique.

Pour un système classique dans l'ensemble canonique, la contribution d'un terme quadratique du hamiltonien à l'énergie moyenne est $k_\mathrm{B} T/2$.

► Ce résultat constitue *le théorème d'équipartition de l'énergie*, valable pour tous les systèmes classiques, dont l'énergie est une fonction quadratique des variables de l'espace des phases.

Ainsi dans le cas du gaz parfait, l'énergie est bien une fonction quadratique des impulsions qui constituent les seuls degrés de libertés. Pour N atomes dans le gaz, on aura donc $U = (3N) k_\mathrm{B} T/2$. Dans le cas d'un seul oscillateur harmonique à une dimension, il y a 2 degrés de libertés : celui associé à l'énergie potentielle $kx^2/2$, et celui associée à l'énergie cinétique $p^2/(2m)$. Pour N oscillateurs indépendants, on aura donc $U = N\, k_\mathrm{B} T$. Ces calculs élémentaires permettent de retrouver rapidement les différences entre les chaleurs spécifiques des gaz atomiques et moléculaires à haute température.

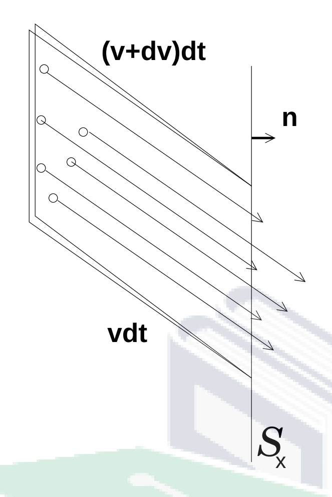
5 Calcul de la pression en théorie cinétique

La pression thermodynamique est définie par (13b) mais la pression a été définie localement par Boltzmann, on l'appelle aussi *pression cinétique*. C'est la valeur moyenne du flux sortant d'impulsion des particules à travers une surface par unité de surface et de temps. [9]

On calcule la pression cinétique p_{xx} pour une surface plane S_{yz}, orthogonale à l'axe $x'Ox$, d'aire dS :

9. Attention, il s'agit d'un flux partiel, on sépare les particules sortantes des particules entrantes (les deux flux correspondants contribuent à des pressions opposées sur la surface et s'équilibrent si l'on ne tient pas compte des fluctuations).

- On calcule, en premier lieu, la pression partielle créée par les particules ayant une vitesse $\mathbf{p}/m$ déterminée à $d\mathbf{p}/m$ près. Pour atteindre la surface $\mathcal{S}_x$ et intervenir dans le calcul de la pression, ces particules doivent être situé, au temps t, dans le volume dV, un cylindre d'arête $\mathbf{v}dt = \mathbf{p}dt/m$ et de base dS, m étant la masse des particules. On vérifie sur la figure suivante que ce volume correspond aux particules de vitesse $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ sortant à travers $\mathcal{S}_x$.



Il s'écrit exactement

$$dV = dS\frac{dt}{m}\mathbf{p}.\mathbf{n} = \frac{p_x}{m}dSdt$$

et le nombre de particules qui traversent la surface $\mathcal{S}_x$ avec une impulsion comprise entre $\mathbf{p}$ et $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ pendant l'intervalle de temps dt s'écrit $dN = n\,dV$, où $n = N/V$ est la densité volumique.

- La pression [10] est une force par unité de surface, soit

$$p_{xx} = \frac{f_x}{dS}\ .$$

Pour ressentir la force f_x, faisons l'expérience de pensée suivante : on matérialise la surface élémentaire $\mathcal{S}_x$. D'après le principe d'action et réaction, [11] f_x est l'opposée de la force F_x ressentie par les particules. Or, d'après le théorème fondamental de la dynamique, F_x est égale à la variation d'impulsion totale par unité de temps et s'écrit

$$F_x = \sum_{\substack{\text{particules sortant} \\ \text{a travers } \mathcal{S}_x}} \frac{\Delta p_x}{dt}$$

où $\Delta p_x = p'_x - p_x$ est la variation de quantité de mouvement en rebondissant sur la surface. Par définition, p_x est orientée vers l'extérieur et p'_x vers l'intérieur.

10. Attention, ne pas confondre p_x la composante sur x de l'impulsion d'une particule et p_{xx} la composante de la pression.

11. Il s'applique ici car toutes les forces sont conservatives et dérivent d'un potentiel. On rappelle que les contre-exemples sont les forces de frottement (non conservatives) et la force de Lorentz (créée par un champ magnétique) qui n'a pas de potentiel.

- En moyenne, $\langle p_x \rangle = -\langle p'_x \rangle$ car on peut supposer, dans cette expérience de pensée, que les collisions sont élastiques. Alors, $\langle \Delta p_x \rangle = -2\langle p_x \rangle$. En réalité, il n'y a pas de surface matérielle, donc pas de collisions, mais on étend ce calcul par analogie et on calcule F_x en posant $\Delta p_x = -2p_x$.
- Finalement, f_x s'écrit (le deux signes $-$ se compensent) : $f_x = dN 2p_x/dt$ et la pression partielle vaut
$$\frac{2dN\,p_x}{dSdt} = \frac{2n{p_x}^2}{m} \ .$$
- Pour étendre le calcul à toutes les impulsions et obtenir la pression totale, il faut intégrer sur toutes les impulsions en pondérant par la densité de probabilité $\mathcal{P}$ à une particule dans l'espace des impulsions.
$$p_{xx} = \int_0^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \mathcal{P}(p_x, p_y, p_z) \frac{2n{p_x}^2}{m} = \frac{n}{m}\left\langle {p_x}^2 \right\rangle$$
où le facteur 1/2 supplémentaire provient de la substitution $\int_0^\infty dp_x$ en $\int_{-\infty}^\infty dp_x$ quand on introduit la moyenne $\langle\ \rangle$.
- Comme on considère un gaz isotrope, on a $\left\langle {p_x}^2 \right\rangle = \left\langle {p_y}^2 \right\rangle = \left\langle {p_z}^2 \right\rangle$, d'où
$$\left\langle {p_x}^2 \right\rangle = \frac{1}{3}\left\langle p^2 \right\rangle \ .$$
et
$$p_{xx} = \frac{n}{3m}\left\langle p^2 \right\rangle = \frac{2n}{3}\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \ . \tag{23a}$$
- Comme le système est isotrope, la pression s'écrit $p_{\text{loc}} = p_{xx}$. Pour le cas particulier de l'ensemble canonique, on choisit logiquement la loi de Maxwell (19) $\mathcal{P}(\sqrt{{p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2})$. La pression totale devient
$$\begin{aligned} p_{xx} &= \frac{2n}{m(2\pi m k_{\text{B}} T)^{3/2}} \int_0^\infty dp_x \mathrm{e}^{-\beta\frac{{p_x}^2}{2m}} \int_{-\infty}^\infty dp_y \mathrm{e}^{-\beta\frac{{p_y}^2}{2m}} \int_{-\infty}^\infty dp_z \mathrm{e}^{-\beta\frac{{p_z}^2}{2m}} \\ &= \frac{nmk_{\text{B}}T}{m} = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V} \end{aligned}$$
où on intégre seulement sur les $p_x > 0$ (mais on a bien alors le facteur $2n/m$ initial). Dans ce cas particulier, on retrouve la pression thermodynamique.

6 Stabilité thermodynamique

a Minimisation de l'énergie libre

L'énergie libre $F(T, V, N)$ est minimale à l'équilibre thermodynamique. Nous ne le démontrerons pas. Si on perturbe le système, à T, V, N fixés, une conséquence très importante est que F reste constante jusqu'au retour à l'équilibre.

Ce principe peut être utilisé uniquement quand on perturbe légèrement le système, par contre, si on le perturbe trop fortement, il peut choisir un nouvel état d'équilibre.

b Fluctuations en énergie

On reprend le petit modèle expliqué en introduction : le système canonique correspond au gaz numéroté 1, et le bain thermostatique au 2. On va étudier les fluctuations de E_1. Pour cela, on va calculer les contributions, parmi les Ω micro-états du système total $1+2$, de ceux d'énergie E_1.

α Développement de l'entropie

On calcule d'abord le développement autour de l'équilibre de l'entropie totale $S = S_1 + S_2$, en fonction de E_1. On notera U_1 sa valeur d'équilibre.

À l'équilibre, $\frac{dS}{dE_1} = 0$, ce qui prouve que le développement n'a pas de terme du premier ordre.

Pour calculer le terme du second ordre, $\frac{d^2S}{2dE_1^2}(E_1 - U_1)^2$, on part de l'expression générale hors équilibre de $\frac{dS}{dE_1}$, donnée en (15), que l'on dérive :

$$\begin{aligned}
\frac{d^2S}{dE_1^2} &= -\frac{1}{T_1^2}\frac{dT_1}{dE_1} + \frac{1}{T_2^2}\frac{dT_2}{dE_1} \\
&= -\frac{1}{T_1^2}\left.\frac{\partial T_1}{\partial E_1}\right]_{V,N} + \frac{1}{T_2^2}\frac{dE - E_1}{dE_1}\left.\frac{\partial T_2}{\partial E_2}\right]_{V,N} \\
&= -\frac{1}{T_1^2 C_{v1}} - \frac{1}{T_2^2 C_{v2}} \; .
\end{aligned}$$

On doit estimer cette quantité à l'équilibre thermodynamique, quand $T_1 = T_2$. De nombreux auteurs concluent, en particularisant le calcul au cas d'un gaz parfait, à l'aide de (14). On va plutôt profiter de l'extensivité de la capacité calorifique et définir la chaleur spécifique moléculaire :

$$c_v = C_v/N \; ,$$

qui est intensive. D'où

$$\frac{d^2S}{dE_1^2} = -\frac{1}{c_{v1}T_1^2N_1}\left(1 + \frac{N_1}{N_2}\frac{c_{v1}}{c_{v2}}\right) \approx -\frac{1}{c_{v1}T_1^2N_1}$$

car le facteur $N_1/N_2 \ll 1$ par définition d'un bain thermostatique, tandis que le rapport des chaleurs spécifiques est un nombre donné, qui ne peut être ni trop grand, ni trop petit.

En définitive, on a, hors de l'équilibre, le développement au second ordre :

$$S(E_1) = S(U_1) - \frac{1}{2c_{v1}T_1^2N_1}(E_1 - U_1)^2 \; . \tag{24}$$

β Calcul de la densité $d\Omega/dE_1$

Comme l'ensemble $1+2$ est microcanonique, on peut utiliser directement la formule (8) à l'envers, d'où, en substituant (24),

$$\Omega = \mathrm{e}^{\frac{S(U_1)}{k_\mathrm{B}}}\mathrm{e}^{-\frac{(E_1-U_1)^2}{2c_{v1}k_\mathrm{B}T_1^2N_1}} = \Omega_\mathrm{eq}\mathrm{e}^{-\frac{(E_1-U_1)^2}{2\sigma_1^2N_1}} \; , \tag{25}$$

où on a posé $\sigma_1 = T_1\sqrt{c_{v1}k_\mathrm{B}}$, qui est une grandeur intensive et $\Omega_\mathrm{eq} = \mathrm{e}^{\frac{S(U_1)}{k_\mathrm{B}}}$.

Or, on n'a ainsi compté que les micro-états correspondant à une énergie E_1 donnée, la bonne expression de Ω est, toujours dans cette approximation du second ordre,

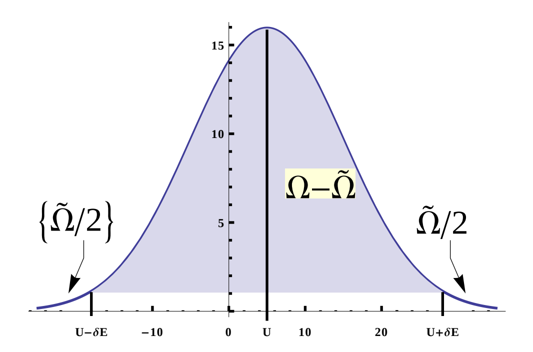
$$\Omega = \frac{\Omega_\mathrm{tot}}{\sigma_1\sqrt{2\pi N_1}}\int_\mathbb{R} \mathrm{e}^{-\frac{(E_1-U_1)^2}{2\,{\sigma_1}^2 N_1}}\,\frac{dE_1}{E_1} = \Omega_\mathrm{tot}\ ,$$

où on a posé $\Omega_\mathrm{tot} = \Omega_\mathrm{eq}\sigma_1\sqrt{2\pi N_1}$.

On voit que (25) donne la densité en fonction de E_1 recherchée.

γ Calcul des fluctuations

On peut oublier l'indice 1 dans les calculs précédents et considérer le système dans l'ensemble canonique seul. La répartition des micro-états en fonction de l'énergie totale E est une gaussienne centrée autour de U, comme représenté sur la courbe ci-dessus :



Comme on le constate, $\tilde{\Omega}$ le nombre de micro-états qui ne sont pas dans l'intervalle $[U-\delta E, U+\delta E]$ est négligeable devant Ω. On a $\tilde{\Omega} \ll \Omega$ quand $\delta E = \sigma\sqrt{N}$, avec $\sigma = T\sqrt{c_v k_\mathrm{B}}$ l'écart type de la gaussienne, qui donne la grandeur typique des fluctuations de l'énergie.

On est exactement dans la situation prédite par le théorème de la limite centrale (voir annexe A) : les fluctuations sont importantes en valeur absolue, puisqu'elles sont de l'ordre de $\sqrt{N}$, mais elles sont négligeables en valeur relative. Si on examine, par exemple, les fluctuations de $\epsilon = E/N$, l'énergie par particule, on trouve

$$\delta\epsilon = \sqrt{\frac{\sigma}{N}}\ ,$$

qui est nul à la limite thermodynamique,[12] ce qu'on peut récrire :

$$\boxed{\frac{\Delta E}{\langle E\rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1\ .}$$

12. En pratique, $1/\sqrt{N} < 10^{-10}$.

c Équivalence des ensembles

L'analyse des fluctuations de l'énergie, qui viennent d'être calculées, permet de justifier le principe d'équivalence des ensembles, qui a été posé précédemment. En résumé, on peut écrire

> À la limite thermodynamique $N \gg 1$, les fluctuations de l'énergie sont négligeables et les fonctions thermodynamiques calculées dans les ensembles canonique et microcanonique sont identiques.

En conséquence, on peut choisir l'ensemble avec lequel on travaille si le système est assez grand.

7 Exercices

a Système d'oscillateurs harmoniques quantiques unidimensionnels

On rappelle que les niveaux d'énergie d'un oscillateur harmonique à une dimension, calculés de façon quantique, s'écrivent $\varepsilon_n = \hbar\omega(n + 1/2)$, où n est un entier positif ou nul, et sont non-dégénérés.

i Calculer la fonction de partition canonique d'un seul oscillateur.

ii En déduire la fonction de partition canonique de N oscillateurs indépendants et discernables (par leur position par exemple).

iii Calculer l'énergie interne $U(T)$ du système d'oscillateurs et la représenter.

iv Ce modèle d'oscillateurs indépendants a été proposé par Einstein comme un modèle de solide permettant de calculer la chaleur spécifique C des isolants. L'expérience montre qu'à haute température, $C = 3Nk_{\mathrm{B}}$ (loi de Dulong et Petit), tandis qu'à basse température $C \sim T^{-3}$.

Le modèle d'Einstein est-il conforme à l'expérience ?

b Dipôles classiques dans dans un champ extérieur

On considère un ensemble de N dipôles électriques discernables et identiques, notés $\vec{m}$ et soumis à un champ électrique externe $\vec{\mathcal{E}}$ constant. Le système est supposé suffisamment dilué pour qu'on puisse négliger les interactions entre dipôles et on ne tiendra pas compte des degrés de liberté de translation (parce que, par exemple, les dipôles sont situés aux nœuds d'un réseau).

On résout ce système classiquement. L'énergie potentielle d'interaction entre un dipôle et le champ électrique s'écrit $E_d = -\vec{d}\cdot\vec{\mathcal{E}}$. On considérera que le champ électrique est selon la direction Oz et on note $d = \|\vec{d}\|$ et $\mathcal{E} = \|\vec{\mathcal{E}}\|$. On repère la direction d'un dipôle par les variables angulaires (θ, φ) des coordonnées sphériques, $\theta \in [0, \pi]$ et $\varphi \in [0, 2\pi]$. Le système est en contact avec un thermostat qui fixe la température T.

Raisonnement avec la loi de Boltzmann

On étudie l'orientation moyenne des dipôles. On la calcule pour un dipôle seul.

i Quel est l'effet du champ électrique sur un dipôle ? Exprimer l'énergie potentielle d'un dipôle en fonction de d, $\mathcal{E}$ et θ.

ii Lorsque $\mathcal{E} = 0$, quelle est la probabilité d'avoir les angles (θ, φ) ?

On rappelle que l'angle solide élémentaire vaut $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$.

iii Utiliser la loi de Boltzmann pour déterminer la densité de probabilité $p(\theta)$ d'avoir l'angle θ.

iv En déduire $\langle\,\vec{d}\,\rangle$ comme fonction de $d\,\mathcal{E}/k_{\mathrm{B}}T$ et représenter $\langle d_z\rangle$ sur une courbe.

On notera $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - 1/x$ *la fonction de Langevin.*

Raisonnement dans l'espace des phases

Les impulsions angulaires associées aux variables angulaires[13] (θ, φ) sont notées (p_θ, p_φ) et telles que l'hamiltonien d'un dipôle prend la forme

$$h(\theta, \varphi, p_\theta, p_\varphi) = \frac{1}{2I}\left({p_\theta}^2 + \frac{{p_\varphi}^2}{\sin^2\theta}\right) - d\mathcal{E}\cos\theta \ ,$$

où I est le moment d'inertie du dipôle. Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de rotation. On adoptera une description dans l'espace des phases dans laquelle le volume élémentaire contenant un état d'un seul dipôle est h^2 ; c'est-à-dire que l'on divisera par h^2 chaque volume d'intégration $d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi$.

v Soit z la fonction de partition d'un seul dipôle. Exprimer la fonction de partition totale Z en fonction de z, puis calculer z.

vi En déduire l'énergie libre par dipôle f.

vii Montrer que le dipôle moyen vaut $\langle \vec{d}\,\rangle = -\frac{\partial f}{\partial \mathcal{E}}\,\vec{e}_z$.

viii Retrouver alors l'expression de $\langle \vec{d}\,\rangle$ trouvée auparavant.

c Système à deux niveaux dans l'ensemble canonique

On considère N particules discernables, chacune peut se trouver dans deux niveaux possibles d'énergie respective 0 ou ε. Le système est maintenu à une température T.

i Comment décrit-on un micro-état ? que vaut l'énergie totale ?

ii Écrire la fonction de partition Z de l'ensemble des particules et montrer que l'on peut l'écrire $Z = z^N$ avec z la fonction de partition à une particule. Calculer z.

iii En déduire l'énergie libre, l'énergie moyenne et l'entropie.

iv Quelles sont les fractions f_0 et f_ε de particules dans l'état 0 et dans l'état ε ? Montrer que l'énergie moyenne s'écrit simplement en fonction de ces fractions. Interpréter physiquement les différents cas limites.

v Exprimer l'entropie S en fonction de ces fractions. Ce résultat vous rappelle-t-il un exercice du chapitre III ?

vi Définir et calculer la capacité calorique C_v.

vii Calculer les fluctuations en énergie du système. Sont-elles reliées à C_v ? Que peut-on dire de ces fluctuations à la limite thermodynamique ?

13. Pour information, on a $p_\theta = I\dot{\theta}$ et $p_\varphi = I\sin^2\theta\,\dot{\varphi}$. Ne pas utiliser ces formules dans l'exercice.

Chapitre V Ensemble grand-canonique

La distribution canonique correspondait aux systèmes pour lesquels les variables (N, V, T) étaient fixées, l'énergie libre F étant le potentiel thermodynamique associé. Dans ce chapitre, on traite un autre cas important : l'ensemble *grand-canonique*, où les variables fixées sont (μ, V, T). Le système étudié est donc en équilibre à la fois avec un réservoir d'énergie (présence d'un thermostat, température T fixée) et avec un réservoir de particules (potentiel chimique μ fixé). Comme exemple, on peut citer le cas de la surface libre d'un liquide en contact avec sa vapeur où un échange permanent de molécules est possible par l'interface liquide-gaz.

1 Entropie d'équilibre et grande fonction de partition

Dans ce système, l'énergie et le nombre de particules peuvent fluctuer indépendamment. On le représente schématiquement à la figure 6.

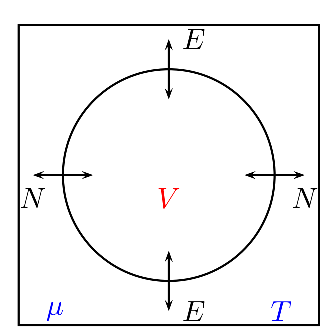


FIGURE 6 – Système à volume V fixé en équilibre avec un thermostat et un réservoir de particules.

Afin de déterminer la distribution d'équilibre grand-canonique, on doit maximiser l'entropie statistique sous les trois contraintes :

$$\begin{aligned} \sum_m p(m) &= 1 \,, \\ \sum_m p(m)E(m) &= \langle E\rangle = \text{cte} \,, \\ \sum_m p(m)N(m) &= \langle N\rangle = \text{cte} \,. \end{aligned}$$

En introduisant 3 multiplicateurs de Lagrange λ_0, λ_E et λ_N (puisqu'on a 3 contraintes),

on arrive au résultat :

$$\bar{p}(m) = \frac{\mathrm{e}^{(\lambda_E E + \lambda_N N)/k_\mathrm{B}}}{\Xi(\mu, V, T)} ,$$

où Ξ représente le coefficient de normalisation (pour assurer la condition de normalisation $\sum_m \bar{p}(m) = 1$) ; Ξ est la **grande fonction de partition** :

$$\Xi \equiv \sum_m \mathrm{e}^{(\lambda_E E + \lambda_N N)/k_\mathrm{B}} .$$

Il reste à identifier les multiplicateurs de Lagrange λ_E et λ_N, ce qui se fait, comme dans l'ensemble canonique, en passant par l'entropie physique S. On trouve :

$$S = k_\mathrm{B} \ln \Xi - \lambda_E \langle E \rangle - \lambda_N \langle N \rangle .$$

Or, un calcul direct montre que :

$$\langle E \rangle = k_\mathrm{B} \partial \ln \Xi / \partial \lambda_E, \quad \text{et} \quad \langle N \rangle = k_\mathrm{B} \partial \ln \Xi / \partial \lambda_N .$$

$S(\langle E \rangle, \langle N \rangle)/k_\mathrm{B}$ est donc la (double) transformée de Legendre de $\ln \Xi$. En conséquence, on peut écrire

$$S = k_\mathrm{B} \ln \Xi + U \frac{\partial S}{\partial U} + \langle N \rangle \frac{\partial S}{\partial \langle N \rangle} ,$$

où on a encore utilisé la notation[1] $\langle E \rangle = U$. En utilisant le premier principe,[2] on exprime les dérivées partielles de l'entropie pour obtenir :

$$\begin{aligned} -\lambda_E &= \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} , \\ -\lambda_N &= \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} . \end{aligned}$$

Dans l'ensemble canonique, on a introduit $\beta = -\lambda_E / k_\mathrm{B}$. De plus, il découle des relations précédentes que $\lambda_N / k_\mathrm{B} = +\beta\,\mu$. Finalement, la grande fonction de partition est donnée par :

$$\Xi(\beta, \mu) \equiv \sum_m \mathrm{e}^{-\beta(E(m) - \mu N(m))} .$$

☞ **Remarques :**

- Comme le nombre de particules N n'est plus fixé, la somme sur m doit comptabiliser tous les micro-états, *quel que soit le nombre de particules du système* (dans l'ensemble canonique, la somme sur les micro-états s'identifiait avec une somme sur les états d'énergie arbitraire à nombre de particules N fixé).

1. De la même façon que l'on a distingué la variable dynamique E et sa valeur moyenne $\langle E \rangle$, on devrait distinguer N et sa valeur moyenne $\langle N \rangle$. Les vraies variables conjuguées sont $(\langle N \rangle, \mu)$ et non (N, μ), mais cet abus de notation est quasiment universel.
2. $dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$.

- Ainsi, pour les **systèmes classiques**, on doit rajouter une somme sur N dans la description des états microscopiques

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \frac{dq^{3N} dp^{3N}}{h^{3N}} \, \mathrm{e}^{-\beta(E(q,p)-\mu N)} \quad \text{(systèmes classiques).}$$

On notera également le lien entre les fonctions de partition canonique et grand-canonique (valable pour les systèmes classiques et quantiques) :

$$\boxed{\Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta\mu N} \, Z(\beta, N)} \, .$$

Cette dernière relation montre que la grande fonction de partition est la transformée de Laplace (discrète) de la fonction de partition canonique.

2 Grand potentiel thermodynamique

A la différence de la situation dans l'ensemble canonique, la variable N est une variable fluctuante dans l'ensemble grand-canonique. Par conséquent, en termes macroscopiques, la bonne fonction d'état n'est plus l'énergie libre $F(N, V, T)$ mais une autre fonction $J(\mu, V, T)$. On peut passer de $F(N, V, T)$ à $J(\mu, V, T)$ par une transformation de Legendre sur le couple (N, μ) :

$$J(\mu, V, T) = F(N, V, T) - N \, \frac{\partial F}{\partial N} = F - N \, \mu = U - T \, S - \mu \, N$$

et on s'attend à ce que la fonction d'état $J(\mu, V, T)$ joue le rôle de potentiel thermodynamique dans l'ensemble grand-canonique, comme $F(N, V, T)$ l'est dans l'ensemble canonique. Cette fonction prend le nom de *grand-potentiel.*

Vérifions maintenant, à partir du formalisme thermodynamique, que $J(\mu, V, T)$ joue bien ce rôle de potentiel thermodynamique. Dans la section précédente, on a montré que

$$S = k_{\mathrm{B}} \, \ln \Xi + \frac{U}{T} - \frac{\mu}{T} \, \langle N \rangle \ \ .$$

On en déduit que :

$$\boxed{J = U - T \, S - \mu \, \langle N \rangle = -k_{\mathrm{B}} T \, \ln \Xi} \, . \tag{26}$$

Pour déterminer les grandeurs physiques, il suffit d'exprimer la différentielle de $J(\mu, V, T)$. On trouve ainsi :

$$dJ = - \langle N \rangle \, d\mu - p \, dV - S \, dT$$

d'où l'on déduit

$$\boxed{\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu} \ , \quad p = -\frac{\partial J}{\partial V} \ , \quad S = -\frac{\partial J}{\partial T} \ .}$$

Il reste à déterminer l'énergie (interne) U. Puisque $\langle N \rangle$ et S peuvent être obtenues par les formules précédentes, le plus simple est d'utiliser la relation :

$$U = J + T \, S + \mu \, \langle N \rangle \ \ .$$

3 Le gaz parfait dans le cadre grand-canonique

Essayons à présent, en utilisant le formalisme grand-canonique, de retrouver les résultats du chapitre précédent sur l'expression du potentiel chimique $\beta\mu_{gp} = \ln n\Lambda^3$, où Λ est donné par (17) et l'équation d'état des gaz parfaits.
► Le nombre total N de particules n'est plus maintenant fixé de façon absolue, mais peut fluctuer autour d'une valeur moyenne $\langle N \rangle$ grâce au paramètre de contrôle que constitue le potentiel chimique μ. La grande fonction de partition s'écrit

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \mathrm{e}^{\beta\mu\, N}\, Z(\beta, N, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!}\left(\frac{\mathrm{e}^{\beta\mu} V}{\Lambda^3}\right)^N = \mathrm{e}^{\frac{V}{\Lambda^3}\,\mathrm{e}^{\beta\mu}} \,,$$

soit encore, en utilisant la relation (26) et (27b),

$$\boxed{\mathrm{e}^{\beta p V} = \Xi(T, V, \mu) = \mathrm{e}^{\frac{V}{\Lambda^3}\,\mathrm{e}^{\beta\mu}} \quad \Leftrightarrow \quad \beta p(T, V, \mu) = \frac{\mathrm{e}^{\beta\mu}}{\Lambda^3}}\,.$$

► Sous cette forme, on ne reconnaît guère la loi des gaz parfaits. La raison tient dans le fait que cette équation d'état n'est pas écrite en fonction des variables usuelles, N, V et T, mais en fonction de μ, V, T. Pour la comparer avec l'équation d'état sous sa forme habituelle, il faut donc revenir à la variable N. Dans notre cas, cela s'obtient en calculant le nombre (moyen) $\langle N\rangle$ de particules :

$$\boxed{\langle N\rangle = \frac{\partial(pV)}{\partial\mu} = \frac{V}{\Lambda^3}\,\mathrm{e}^{\beta\mu} \quad \Leftrightarrow \quad n = \beta p}\,.$$

On retrouve ainsi à la fois l'expression du potentiel chimique $\beta\mu_{gp} = \ln n\Lambda^3$ et l'équation d'état des gaz parfaits.
► Comme on le verra par la suite, dans des situations plus complexes, cette procédure est très générale quand on se place dans l'ensemble grand-canonique. Le calcul (éventuellement approché) de $\ln\Xi$ permet d'obtenir directement la pression en fonction du potentiel chimique. Il faut ensuite procéder à une inversion de la relation liant N à μ pour retrouver la pression en fonction de la variable *naturelle* qu'est la densité.

4 Étude d'un gaz diatomique

Les molécules diatomiques se comportent typiquement comme de petits haltères liés par un ressort, modèle de liaison chimique simpliste mais qui nous sera suffisant. Par rapport au cas d'un gaz mono-atomique, cela introduit deux termes supplémentaires dans l'énergie : une énergie associée à la vibration de la liaison et une associée à la rotation de la molécule.

a Hamiltonien et degrés de libertés

On peut décomposer le hamiltonien selon les différents degrés de liberté qui peuvent stocker de l'énergie. On sépare les termes à une particule et ceux à pluieurs particules. Ces derniers décrivent les interactions entre molécules, via un potentiel d'interaction à deux corps, mais on négligera ces termes par la suite, et on se focalisera sur les premiers termes du hamiltonien :

- énergie cinétique de translation ;
- énergie de rotation propre ;
- énergie de vibration de la liaison ;
- énergie potentielle dans un champ extérieur.

Nous allons étudier la contribution de ces différents termes à la thermodynamique des gaz de molécules diatomiques.

b Capacité calorifique d'un gaz de molécules diatomiques

Le but de cette partie est de dériver le comportement de la capacité calorifique $C_V(T)$ des gaz diatomiques par les méthodes de physique statistique. On a vu dans le chapitre introductif que, bien que la fonction $C_V(T)$ soit une donnée essentielle dans les bilans thermodynamiques, son comportement ne peut être compris dans le cadre de la thermodynamique. Nous allons voir que les deux contributions de rotation et de vibration permettent d'expliquer la dépendance en température de $C_V(T)$ pour peu que l'on prenne en compte le spectre quantique.

Les différents degrés de liberté d'une molécule donnent des contributions séparées, qui se factorisent généralement dans la fonction de partition z. Les degrés de liberté de rotation peuvent être traités de façon classique, comme à l'exercice **8 c**. Les degrés de liberté de vibration sont bien décrits par ceux d'un oscillateur harmonique unidimensionnel (selon l'axe de la molécule), comme traitée à la suite.

α Approximation harmonique du terme de vibration

La liaison chimique se modélise raisonnablement bien par un potentiel d'interaction $v(\rho)$ avec ρ la distance relative entre les deux atomes. Ce potentiel présente un minimum pour une distance ρ_0 qui est la longueur de la liaison à l'équilibre. Les petits mouvements autour de ce minimum sont bien décrits par un oscillateur harmonique de pulsation $\omega = \sqrt{v''(\rho_0)/\mu}$ avec μ la masse réduite et on peut écrire $v(\rho) \simeq v(\rho_0) + \frac{v''(\rho_0)}{2}(\rho - \rho_0)^2$.

β Traitement classique avec un bain thermostatique

Dans ces conditions, chaque molécule est indépendante et (20b) s'applique, z étant déterminé par

$$z_{\text{vib}} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dx \, \mathrm{e}^{-\frac{m\omega^2 x^2}{2k_{\mathrm{B}}T}} \int_{-\infty}^{\infty} dp \, \mathrm{e}^{-\frac{p^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}} = \frac{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}}T}\sqrt{2\pi k_{\mathrm{B}}T/m}}{h\omega} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\hbar\omega} \ ,$$

où m est la masse réduite, x la position relative $(\vec{r}_2 - \vec{r}_1).\vec{u}$ ($\vec{u}$ étant la direction de l'axe de la molécule diatomique) et p la quantité de mouvement dans le référentiel local dirigé par ce même axe $\vec{u}$ (p est bien le moment conjugué de x).

γ Traitement classique pour un système isolé

Si on étudie ce système dans l'ensemble microcanonique, il n'est plus possible de considérer que les particules sont indépendantes, ni de séparer les degrés de liberté cinétique, de vibration et de rotation.

Il n'est normalement pas possible de négliger le mouvement de rotation des molécules, car cette contribution est toujours énergétiquement dominante. Toutefois, à titre académique, et à seule fin d'alléger le calcul, on va déterminer Ω pour un ensemble de N molécules diatomiques dans un volume V dont on ne considère que les degrés de liberté

cinétique et de vibration. La démarche est similaire à celle adoptée pour le gaz parfait, on utilise directement la condition $\mathcal{H} \leq E$, ce qui donne

$$\begin{aligned}\Omega &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int_{\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{{P_i}^2}{2M}+\frac{{p_i}^2}{2m}+\frac{1}{2}m\omega^2{x_i}^2\right)\leq E} d^{3N}P\, d^N p\, d^N x \\ &= \frac{V^N(\sqrt{2ME})^{3N}(\sqrt{2mE})^N(\sqrt{2/(m\omega^2)})^N}{N!h^{3N}} \\ &= \frac{V^N(2E)^{5N}M^{3N}}{N!\,\omega^N h^{3N}} \ ,\end{aligned}$$

où P_i est la quantité de mouvement associé au barycentre de la molécule i, tandis que p_i est la quantité de mouvement relative liée à la vibration de cette même molécule i, m est la masse réduite et M la masse totale de la molécule. Attention que cette formule n'est donnée qu'à titre de modèle et doit être améliorée pour toute application réaliste.

δ Traitement quantique dans un bain thermostatique

On se place à nouveau dans l'ensemble canonique. Les niveaux quantiques de vibration sont ceux de l'oscillateur harmonique, $\varepsilon_n = \hbar\omega(n+1/2)$ avec $n \in \mathbb{N}$. Il vient

$$z_{\text{vib}} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{2k_\mathrm{B}T}} \frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}}} = \frac{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{2k_\mathrm{B}T}}}{\mathrm{e}^{\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}}-1} \ .$$

On en déduit l'énergie moyenne, à la température T,

$$\langle\varepsilon\rangle = \hbar\omega\left[\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}+\frac{1}{2}\right] \ .$$

Après calcul, la contribution à la capacité calorifique du mouvement de vibration pour un ensemble de N molécules vaut

$$C_{v\ \text{vib}}(T) = Nk_\mathrm{B}\left(\frac{T_{\text{vib}}}{T}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{T_{\text{vib}}/T}}{(\mathrm{e}^{T_{\text{vib}}/T}-1)^2}$$

et fait apparaître la température caractéristique : $T_{\text{vib}} = \hbar\omega/k_\mathrm{B}$. Le comportement obtenu se caractérise par le **gel d'un degré de liberté**. En effet, pour $T \gg T_{\text{vib}}$, on obtient $C_{v\ \text{vib}}(T) \simeq Nk_\mathrm{B}$ car $e^{T_{\text{vib}}/T} \simeq 1 + T_{\text{vib}}/T$; c'est le résultat classique du théorème d'équipartition, car il y a exactement $2N$ degrés de liberté. En revanche, pour $T \ll T_{\text{vib}}$, la capacité calorifique s'annule de façon exponentielle :

$$C_{v\ \text{vib}}(T) \simeq Nk_\mathrm{B}\left(\frac{T_{\text{vib}}}{T}\right)^2 e^{-T_{\text{vib}}/T} \ .$$

Autrement dit, pour des températures $T \ll T_{\text{vib}}$, la température n'est pas suffisante par rapport à la barrière $\hbar\omega$ du spectre quantique pour créer des excitations thermiques, et les fonctions d'onde associées au degré de liberté de vibration demeurent dans l'état fondamental. Les excitations thermiques étant supprimées, il n'y a pas de contribution à la capacité calorifique et on dit que le degré de liberté est *gelé*.

5 Densité spatiale d'un gaz parfait en présence d'un champ extérieur

On veut calculer la densité spatiale moyenne $\langle n(\vec{r})\rangle$ lorsque les particules du fluide sont soumises à une énergie potentielle $U(\vec{r})$ (par exemple, l'énergie potentielle d'un champ de gravitation, l'énergie d'une charge électrique dans un champ électrique). On a N particules de masse m et on néglige les interactions entre particules. L'hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\mathcal{H}(\vec{q}_1, \ldots, \vec{p}_N) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m} + U(\vec{q}_i) \right) .$$

D'après la loi de Boltzmann et après avoir intégré les impulsions comme dans (16), la densité de probabilité de trouver la première particule en $\vec{r}$ s'écrit :

$$p(\vec{r}) \propto \mathrm{e}^{-\beta U(\vec{r})} .$$

Pour la densité de particules, on obtient

$$\langle n(\vec{r})\rangle = N \frac{\mathrm{e}^{-\beta U(\vec{r})}}{\displaystyle\int \mathrm{e}^{-\beta U(\vec{q})} d^3 q}$$

et on peut vérifier qu'on retrouve bien le résultat attendu dans le cas d'une densité uniforme égale à N/volume lorsque $U(\vec{r}) = 0$. L'application la plus directe est celle de la densité d'un gaz dans une atmosphère isotherme : $\langle n(z)\rangle = n_0 \mathrm{e}^{-mgz/k_{\mathrm{B}}T}$ avec n_0 la densité au niveau du sol, z l'altitude et g l'accélération de la pesanteur.

6 Autres ensembles

Il est possible de considérer des situations physiques différentes de celles traitées jusqu'à présent.

On a représenté sur le schéma de la Fig. 7 quelques-uns des potentiels thermodynamiques qu'on rencontre, selon le choix des paramètres macroscopiques qui sont fixés. Dans cette figure, U est l'énergie interne, F l'énergie libre, H l'enthalpie, G l'enthalpie libre et J le grand-potentiel.

Lorsque le système est *fermé*, on a $dN = 0$. Selon les conditions imposées au système étudié, ces différents potentiels thermodynamiques sont *minimaux* à l'équilibre. Par définition, un système fermé est dans la situation microcanonique quand le volume et l'entropie sont fixés ($dV = dS = 0$). Alors, U est extrémale, soit $dU = 0$; on peut montrer en outre que U est minimale à l'équilibre (ce qu'on appelle parfois le principe d'énergie minimale pour les systèmes fermés, qui est strictement équivalent au principe d'entropie maximale).

De même, toujours pour les systèmes fermés, on peut montrer que les potentiels, resp. F, H et G, sont minimaux à l'équilibre lorsque, resp. (T, V), (S, p) et (T, p), sont maintenus constants. Ces résultats sont particulièrement utiles pour discuter les équilibres chimiques. J joue le même rôle pour les systèmes *ouverts* où un échange de matière avec l'extérieur est possible.

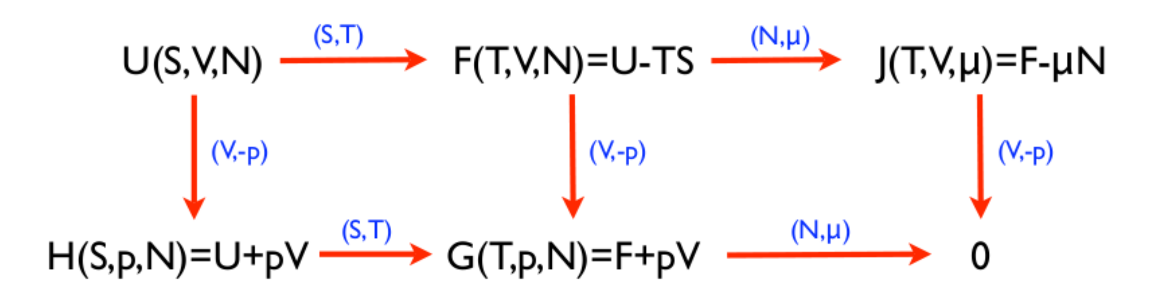


FIGURE 7 – Exemples de potentiels thermodynamiques (une flèche représente une transformée de Legendre par rapport aux variables conjuguées écrites entre parenthèses).

a Relation de Gibbs-Duhem

Sur la Fig. 7, on a écrit 0 pour le potentiel thermodynamique associé à l'ensemble décrit par les variables non fluctuantes (T, p, μ). À la place, on aurait dû introduire une énergie, notons-la provisoirement M,

$$M(T, p, \mu) = U - ST + pV - \sum_{\alpha} \mu_\alpha N_\alpha \ .$$

Or, $M(T, p, \mu)$ est nulle parce qu'elle est à la fois extensive et intensive.

α Extensivité de M

M est extensive, comme toutes les énergies. Si on regarde plus en détail, tous les produits TS, pV, μN sont extensifs, ainsi que U.

β Intensivité de M

$M(T, p, \mu)$ est intensive car elle ne dépend que de variables intensives (T, p, μ_α) par construction. Or, toute combinaison multiplicative ou additive de quantités intensives **est** intensive.

γ Nullité de M

Pour conclure, $M(T, p, \mu)$ est nulle. Faisons l'expérience de pensée suivante : on double la taille du système. Aucun des paramètres T, p, μ n'est affecté par ce doublement, donc $M(T, p, \mu)$ est inchangée (car c'est un paramètre intensif). Mais, en tant que paramètre extensif, on doit changer $M \to 2M$. Donc $M = 2M \iff M = 0$.

δ Identité forte de Gibbs

On a prouvé l'égalité

$$U = ST - pV + \sum_{\alpha} \mu_\alpha N_\alpha \ . \tag{27a}$$

En conséquence, on trouve, pour un système simple, [3]

$$J = -pV \ . \tag{27b}$$

3. C'est également vrai pour un mélange, à condition de définir un ensemble grand-canonique où **toutes** les quantités N_α fluctuent, ce qui n'est pas toujours le cas.

b Identité faible de Gibbs

Si on calcule la différentielle de (27a) en y substituant (12), on obtient une identité différentielle très intéressante :

$$SdT - Vdp + \sum_{\alpha} N_{\alpha} d\mu_{\alpha} = 0 \ . \tag{27c}$$

On l'applique notamment pour l'étude des mélanges et des réactions chimiques. Il faut l'utiliser avec discernement mais cette relation est moins risquée à utiliser que (27a).



7 Exercices

a Adsorption d'un gaz à la surface d'un solide

Un récipient de volume V contient un gaz parfait de molécules monoatomiques, en contact avec un solide dont la surface peut piéger des atomes du gaz. Chaque site de cette surface peut adsorber un seul atome et passe alors d'un état d'énergie nulle à un état d'énergie $-\varepsilon_0$. Le système gaz+surface est en équilibre à la température T, tout comme le gaz parfait, considéré séparément. La surface constitue un système, appelé phase adsorbée, constitué de A sites d'adsorption ; elle est également à l'équilibre, le nombre N d'atomes adsorbés n'est pas fixé mais le potentiel chimique μ et la température T sont fixés par le gaz.

i On calcule Ξ la grande fonction de partition à partir de la fonction de partition canonique.
   (a) Calculer la fonction de partition canonique $Z(A, T, N)$ de la phase adsorbée ; attention, on a $N \leq A$.
   (b) En déduire la grande fonction de partition $\Xi(A, T, \mu)$ de la phase adsorbée.

ii On va retrouver Ξ par une autre approche.
   (a) Calculer la grande fonction de partition $\xi(T, \mu)$ associée à un seul site.
   (b) En utilisant le fait que les sites sont indépendants, montrer que Ξ se factorise et retrouver le résultat précédant.

iii Calculer le nombre moyen d'atomes adsorbés $\langle N \rangle$ en fonction de ε_0, μ, A et T. En déduire la probabilité d'occupation d'un site, notée $\theta = \langle N \rangle / A$.

iv Le potentiel chimique μ est fixé par celui du gaz parfait. On notera M le nombre d'atomes du gaz parfait et on supposera que $M \gg N$, de sorte qu'on pourra considérer M constant. Exprimer le nombre moyen d'atomes adsorbés $\langle N \rangle$ en fonction de la pression p du gaz, du nombre de sites A et de la température T. On posera

$$p_0(T) = k_\mathrm{B}T \left(\frac{2\pi m k_\mathrm{B} T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_0 / k_\mathrm{B} T} \ .$$

Exprimer θ en fonction de p et de $p_0(T)$.

v Tracer les *isothermes de Langmuir*, c'est-à-dire les courbes $\theta(p)$.

vi Citer des situations dans lesquelles un gaz est effectivement adsorbé sur une surface et donner l'ordre de grandeur typique de ε_0. Voyez-vous les inconvénients de la description simplifiée présentée dans cet exercice ?

b Contribution de la rotation à la capacité calorifique des gaz diatomiques

On poursuit la démarche commencée au **4 b** pour les degrés de liberté de vibration. On décrit ici la rotation d'une molécule diatomique qu'on suppose linéaire et dont on néglige le moment d'inertie autour de l'axe de la molécule. Pour des raisons qu'on ne justifiera pas, on traitera seulement le cas de molécules hétéroatomiques (c'est-à-dire

que les deux atomes sont différents) et on note I le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe passant par son centre de masse et perpendiculaire à l'axe de la molécule. Si on note $\vec{L}$ le moment cinétique de rotation, la contribution de la rotation à l'énergie individuelle s'écrit $\varepsilon_{\text{rot}} = \frac{\|\vec{L}\|^2}{2I}$. La mécanique quantique nous enseigne que, pour ce problème particulier, les énergies possibles sont

$$\varepsilon_\ell = \frac{\hbar^2}{2I}\,\ell(\ell+1)\ ,$$

avec $\ell \geq 0$ un entier, et qu'il y a pour chaque valeur de ℓ un nombre $2\ell+1$ d'états possibles qu'on peut indicer par un entier m_ℓ tel que $-\ell \leq m_\ell \leq \ell$.

i Justifier que la fonction de partition à une particule associée au degré de liberté de rotation s'écrit

$$z_{\text{rot}} = \sum_{\ell=0}^{\infty}(2\ell+1)\mathrm{e}^{-\frac{T_{\text{rot}}}{T}\ell(\ell+1)}$$

et déterminer la température caractéristique T_{rot}. On ne peut malheureusement pas calculer z_{rot} analytiquement.

Limite basse température $T \ll T_{\text{rot}}$

ii On peut ne conserver que les deux premiers termes dans z_{rot}. Montrer que la capacité calorifique associée à ce degré de liberté se comporte alors comme

$$C_v^{\text{rot}}(T) = Nk_{\text{B}} \times 12\left(\frac{T_{\text{rot}}}{T}\right)^2 \mathrm{e}^{-2T_{\text{rot}}/T}\ .$$

iii Tracer qualitativement ce comportement. Comment appelle-t-on ce phénomène ?

Limite haute température $T \gg T_{\text{rot}}$

iv Dans ce cas, justifier que l'on peut approximer la somme dans z_{rot} par une intégrale dans laquelle ℓ devient une variable continue.

v En faisant le changement de variables $y = \ell(\ell+1)$, montrer que $z_{\text{rot}} \simeq \frac{T}{T_{\text{rot}}}$ dans cette limite.

vi En déduire la valeur de C_v^{rot} dans cette limite.

Ordres de grandeur et comportement de la capacité calorifique

vii Quel est la dimension du moment d'inertie I ? Pour la molécule H_2, on a $T_{\text{rot}} \simeq 85.3$ K. Justifier cet ordre de grandeur après avoir estimé I.

viii Justifier que, pour une molécule diatomique dont on prend en compte l'énergie de translation, de rotation et de vibration, la capacité calorifique totale est la somme des trois contributions :

$$C_v(T) = C_v^{\text{trans}} + C_v^{\text{rot}}(T) + C_v^{\text{vib}}(T)\ .$$

ix L'air est principalement composé de diazote N_2 dont les températures caractéristiques sont $T_{\text{rot}} \simeq 2.9$ K et $T_{\text{vib}} \simeq 3374$ K. Tracer qualitativement la courbe $C_v(T)$. À température ambiante, quelle valeur approchée peut-on utiliser ?

c Équilibre chimique

Une réaction chimique quelconque peut s'écrire sous la forme symbolique :

$$\sum_{\alpha} \nu_\alpha A_\alpha = 0 \ .$$

Dans cette expression, A_1, ..., A_α, ..., représentent les différents réactifs ou produits de la réaction, tandis que ν_1, ..., ν_α, ..., sont les coefficients stœchiométriques correspondants qui peuvent être positifs ou négatifs. Par exemple, la réaction $2H_2 + O_2 = 2H_20$ s'écrit aussi $2H_2 + O_2 - 2H_20 = 0$, et donc $\nu_{H_2} = 2, \nu_{O_2} = 1$ et $\nu_{H_20} = -2$.

i On note N_1, ..., N_α, ..., le nombre de molécules de type A_1, ..., A_α, ..., comprises dans le volume considéré, et μ_1, ..., μ_α, ..., les potentiels chimiques correspondants. Exprimer dF, la différentielle de l'énergie libre.

ii Que devient dF lors d'une réaction chimique à volume et température constante ?

iii On rappelle que l'énergie libre est minimale à l'équilibre thermodynamique. Calculer dF/dN_1 (toujours à volume et température constantes) et en déduire que les réactions chimiques à l'équilibre doivent satisfaire la relation :

$$\sum_{\alpha} \nu_\alpha \mu_\alpha = 0 \ . \tag{28}$$

Loi d'action de masse

On note z_α, la fonction de partition canonique du réactif A_α. Les N_α molécules sont supposées sans interaction, indiscernables et telles que $N_\alpha \gg 1$.

iv Déterminer la fonction de partition canonique Z_α des N_α molécules de type A_α.

v En déduire que l'énergie libre F_α du réactif A_α s'écrit :

$$F_\alpha = k_{\mathrm{B}} T N_\alpha \left(\ln \frac{N_\alpha}{z_\alpha} - 1 \right) \ ,$$

où T est la température.

vi En déduire le potentiel chimique μ_α du réactif A_α.

vii Utilisez la réaction d'équilibre chimique (28) pour établir la relation :

$$\prod_{\alpha} N_\alpha^{\nu_\alpha} = \prod_{\alpha} z_\alpha^{\nu_\alpha} \ .$$

viii Chaque molécule de type A_α est caractérisée par ses degrés de liberté externes (position et impulsion) et internes (les niveaux d'énergies $\varepsilon_{\alpha n}$ accessibles aux électrons qui la constituent). Calculer explicitement la fonction de partition z_α en considérant les degrés de libertés externes comme classiques et les degrés de libertés internes comme quantiques. *Le résultat doit faire apparaître le volume, la température, les énergies $\varepsilon_{\alpha n}$ et la longueur de de Broglie Λ_α.*

ix Justifier qu'on retienne seulement l'énergie de l'état fondamental $\varepsilon_{\alpha 0}$ dans le calcul de z_α, lorsque la réaction chimique a lieu à la température ambiante.

x Démontrer, avec cette approximation, la *loi d'action de masse* :

$$\prod_{\alpha} n_{\alpha}^{\nu_{\alpha}} = K(T) \ , \tag{29}$$

où n_α est la densité de molécules d'un réactif A_α, et $K \equiv \prod_\alpha \mathrm{e}^{-\beta\nu_\alpha\varepsilon_{\alpha 0}}/\Lambda_\alpha^{3\nu_\alpha}$ une constante qui ne dépend que de la température $k_{\mathrm{B}}T = 1/\beta$ et des réactifs.

Formule de Saha

On se propose d'utiliser la loi d'action de masse pour déterminer les taux d'ionisation de l'hydrogène atomique dans divers gaz astrophysiques à l'équilibre thermodynamique.

La principale réaction est l'équilibre ionisation-recombinaison qui s'écrit :

$$H + e^- = H^+ + 2e^-$$

xi Déterminer les coefficients ν_H, ν_{H^+} et ν_{e^-}.

xii On considère que la masse de l'atome H et de l'ion H^+ peuvent être confondues. Établir *la formule de Saha* :

$$\frac{n_{e^-} n_{H^+}}{n_H} = C \left(k_{\mathrm{B}}T\right)^{3/2} \mathrm{e}^{-U_i/(k_{\mathrm{B}}T)} \ ,$$

où C est une constante que l'on précisera, et U_i, une énergie caractéristique de la réaction que l'on définira.

xiii Dans le cas d'une nébuleuse gazeuse, on a $T = 10^4$ K et $n_H = 10^{12}$ m^{-3}, tandis que pour la photosphère du soleil, $T = 6000$ K et $n_H = 10^{23}$ m^{-3}. Dans les deux cas, la neutralité électrique globale du gaz impose $n_{H^+} \approx n_{e-}$.

Calculer le degré d'ionisation $n_{H^+}/(n_H + n_{H^+})$ dans les deux cas et commentez les résultats obtenus.

Pour l'hydrogène $U_i = 13.6$ eV. On donne également, $m_e = 9{,}1\ 10^{-31}$ kg, la masse de l'électron, $e = -1{,}6\ 10^{-19}$ C, la charge de l'électron, $h = 6.63\ 10^{-34}$ Js, la constante de Planck, et $k_{\mathrm{B}} = 1.38\ 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann.

d Compressibilité et fluctuations du nombre de particules

Une boîte de volume V et maintenue à la température T est en contact avec un réservoir de particules au potentiel chimique μ. Les particules ont une masse m et n'interagissent pas, elles forment un gaz parfait.

i Calculer la grande fonction de partition $\Xi(T, V, \mu)$.

ii Quelle est la probabilité d'avoir N particules ? De quelle loi s'agit-il ?

iii Quel est le nombre moyen $\langle N \rangle$ de particules dans le récipient ?

iv Exprimer la pression p en fonction des variables μ et T. Retrouver l'équation d'état.

v Calculer les fluctuations ΔN du nombre de particules et les relier à $\langle N \rangle$.

Vérifier que la relation générale $\Delta N^2 = k_{\mathrm{B}}T \frac{\langle N \rangle^2}{V} \chi_T$ est vérifiée, avec $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{N,T}$, la compressibilité isotherme. Commenter.

Chapitre VI Coefficients de transport

L'objectif de ce chapitre est de donner une **interprétation microscopique des phénomènes de transport** qui se produisent lorsqu'un fluide est mis légèrement **hors d'équilibre**. En particulier, on verra que les **coefficients de transport** apparaissant dans les lois macroscopiques sont reliés entre eux et on discutera leur dépendance en fonction de la pression et de la température.

1 Relations entre flux et gradients : lois macroscopiques

À l'équilibre thermodynamique, les variables intensives sont **uniformes**, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas de la position $\vec{r}$ au sein du fluide. Si l'on induit une inhomogénéité de température (resp. de densité, de vitesse), caractérisée localement par un **gradient** de ces grandeurs intensives, cela génère un **flux** d'énergie (resp. de matière, d'impulsion) qui s'oppose au gradient et tend à ramener le système à l'équilibre thermodynamique. On s'attend de façon générale à avoir donc une relation entre flux et gradient de la forme

$$\text{Flux de} \left\{ \begin{array}{c} \text{énergie} \\ \text{matière} \\ \text{impulsion} \end{array} \right. = - \text{ Coefficient} \times \text{Gradient de} \left\{ \begin{array}{c} \text{température} \\ \text{densité} \\ \text{vitesse} \end{array} \right.$$

Un coefficient, appelé **coefficient de transport**, apparaît naturellement dans ces relations pour des raisons dimensionnelles et nous allons essayer de les évaluer microscopiquement.

a Notion d'équilibre thermodynamique local

En présence d'un gradient d'une quantité intensive, le système n'est plus à l'équilibre mais hors d'équilibre. Comme en mécanique des fluides, si les gradients ne sont pas trop forts, c'est-à-dire que les variations des quantités intensives se produisent sur des échelles de longueur grandes devant les distances intermoléculaires, on peut introduire une échelle de longueur intermédiaire mésoscopique telle que, localement, on ait suffisamment de particules pour définir un système thermodynamique et lui attribuer une densité, une pression, une température, mais qu'aux distances grandes devant cette échelle, ces quantités varient avec la position $\vec{r}$ ainsi qu'avec le temps t. Au final, on définit à l'échelle macroscopique, des champs de densité $n(\vec{r}, t)$, de pression $p(\vec{r}, t)$, de température $T(\vec{r}, t)$.

Dans la suite, on se limitera à une description unidimensionnelle pour simplifier la discussion et on notera x la coordonnée spatiale correspondante.

b Définition des coefficients de transport

Les relations flux–gradients et les coefficients associés sont définies de la façon suivante :

Transport de	Loi de	Relation	Coefficient	Unité
chaleur	Fourier	$j_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$	**conductivité thermique** λ	$\mathrm{Wm^{-1}K^{-1}}$
matière	Fick	$j_n = -D \frac{\partial n}{\partial x}$	**constante de diffusion** D	$\mathrm{m^2s^{-1}}$
impulsion	Newton	$j_p = -\eta \frac{\partial v_z}{\partial x}$	**viscosité dynamique** η	Pa·s

c Équations de transport

On établit ici les équations d'évolution des champs en utilisant les lois de conservation (ou bilan) appliquées à un élément fluide.

α Bilan d'énergie

On considère un élément fluide entre x et $x + dx$ de section S. On note de plus ρ la masse volumique du fluide, supposée uniforme, et c sa capacité calorifique massique, également supposée uniforme. L'élément fluide reçoit un flux de chaleur $j_q(x,t)$ venant de la gauche et perd un flux de chaleur $j_q(x+dx,t)$ partant à droite. En appliquant le premier principe de la thermodynamique à l'élément fluide entre les instants t et $t+dt$, on peut écrire

$$dU = j_q(x,t)Sdt - j_q(x+dx,t)Sdt = -\frac{\partial j_q}{\partial x} Sdxdt = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} Sdxdt \ ,$$

après avoir utilisé la loi de Fourier. D'autre part, la température dans l'élément fluide va varier de $T(x,t)$ à $T(x,t+dt)$. En l'absence de travail des forces de pression, on peut écrire que la variation d'énergie interne sera donnée par

$$dU = c \underbrace{\rho S dx}_{\text{masse}} (T(x,t+dt) - T(x,t)) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} Sdxdt \ .$$

En combinant les deux équations, on obtient **l'équation de la chaleur** pour le champ de température

$$\boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad \kappa = \frac{\lambda}{\rho c} \text{ le coefficient de diffusion thermique}} \ . \tag{30a}$$

Il s'agit d'une équation de diffusion.

β Bilan de matière

On effectue le même raisonnement dans la situation d'une densité de particules inhomogène en faisant le bilan de matière au sein de l'élément fluide entre t et $t + dt$. La variation du nombre de particules est donnée par la différence des flux entrant et sortant

$$dN = j_n(x,t)Sdt - j_n(x+dx,t)Sdt = -\frac{\partial j_n}{\partial x}Sdxdt = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}Sdxdt \ ,$$

en utilisant la loi de Fick. On peut également écrire cette variation comme

$$dN = Sdx(n(x,t+dt) - n(x,t)) = \frac{\partial n}{\partial t}Sdxdt \ .$$

Cela donne **l'équation de la diffusion de la matière** sous la forme

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \ . \tag{30b}$$

γ Solution typique de l'équation de diffusion

La solution de (30b) dans le cas où N_0 particules sont injectées en $x = 0$ à $t = 0$, ce qui correspond à la condition initiale $n(x,0) = \frac{N_0}{S}\delta(x)$, est donnée par :

$$n(x,t) = \frac{N_0}{S}\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\mathrm{e}^{-x^2/4Dt} \ .$$

Il s'agit d'un profil gaussien centré sur $x = 0$ et de largeur typique caractérisée par l'écart type

$$\sigma_x = \sqrt{4Dt} \ ,$$

qui varie en racine carrée avec le temps. On parle de **transport diffusif** pour le distinguer d'un **transport balistique** qui correspond à un déplacement à vitesse constante du type $x = vt$, linéaire avec le temps. On peut vérifier qu'à tout temps, le nombre de particules injectées reste conservé

$$\int_{-\infty}^{\infty} n(x,t)dx = \frac{N_0}{S} \ .$$

Enfin, on notera le lien avec **le mouvement brownien** et **les marches aléatoires** étudiés en exercices, qui permet une interprétation probabiliste et microscopique de ce phénomène de diffusion.

δ Bilan d'impulsion

On cherche à établir une équation de diffusion similaire aux deux précédentes dans le cas d'une vitesse transverse inhomogène pour faire apparaître l'équation d'évolution gouvernant le champ de vitesse. Pour cela, on se place dans une situation d'un écoulement fluide simplifiée de telle sorte que seul l'effet de la viscosité soit pertinent. Ce type d'écoulement s'appelle **l'écoulement de Rayleigh**. Une plaque semi-infinie en $x = 0$ est mise en mouvement à $t = 0$ à la vitesse v_0 constante et dirigée selon Oz.

Les éléments fluides en contact avec la paroi sont entraînés par celle-ci et on a donc la condition aux limites $v_z(x=0,t) = v_0$. On considérera que loin de la plaque, à l'infini, la vitesse est uniformément nulle, soit $v_z(\infty,t) = 0$. Le problème est invariant selon les directions y et z si bien que vitesse transverse ne dépend que de x et de t. On suppose le fluide visqueux mais incompressible, auquel cas on utilisera l'équation de Navier-Stokes. Il n'y a pas initialement d'écoulement selon y et par symétrie, on aura toujours $v_y = 0$. Restent les composantes $v_x(x,t)$ et $v_z(x,t)$. La conservation de la masse pour un fluide incompressible donne

$$\operatorname{div} \vec{v} = 0 \ , \quad \text{soit} \quad \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0, \quad \text{puis} \quad v_x(x,t) = v_x(0,t) = 0 \ ,$$

la dernière égalité étant due au fait que la vitesse doit être tangente à la plaque à l'origine. Écrivons maintenant l'équation de Navier-Stokes pour la composante $v_x(x,t)$, le champ de pression étant noté $p(x,t)$:

$$\rho(\partial_t v_x + v_x \partial_x v_x) = -\partial_x p + \eta \partial_{xx} v_x \quad \overset{v_x=0}{\Longrightarrow} \quad \partial_x p = 0 \quad \Longrightarrow \quad p = \text{const.}$$

On en déduit, pour la composante v_z de la vitesse, que l'équation de Navier-Stokes se simplifie selon

$$\rho(\partial_t v_z + \cancel{v_x \partial_x v_z}) = -\cancel{\partial_z p} + \eta \partial_{xx} v_z$$

et correspond alors à une équation de diffusion avec, pour coefficient de diffusion, **la viscosité cinématique** ν

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial x^2} \quad \text{avec} \quad \nu = \frac{\eta}{\rho} \ .$$

On peut alors résoudre cette équation pour obtenir le profil de vitesse. On obtient alors l'apparition d'une **couche limite** au voisinage de la plaque, qui s'étend comme la racine carrée du temps.

Il reste cependant un problème concernant la quantité conservée lors de la diffusion. En effet, l'équivalent du nombre total de particules dans la diffusion de la matière correspondrait à

$$\int_0^\infty v_z(x,t) dx$$

mais cette quantité n'est pas reliée aux conditions aux limites. En revanche, si l'on introduit **la vorticité** $w = \dfrac{\partial v_z}{\partial x}$, on peut écrire

$$\int_0^\infty w(x,t) dx = v_z(\infty) - v_0 = -v_0, \quad \text{et} \quad \frac{\partial w}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \ .$$

Ainsi, la quantité qui est injectée dans le système et qui va diffuser est plutôt la vorticité.

☞ **Remarques :** dans les bilans précédents, on n'a pas inclus de termes de sources ou de termes absorbants qui peuvent apparaître dans certaines situations physiques. Il suffit alors de rajouter ces processus dans le raisonnement ce qui conduira à des termes supplémentaires dans l'équation finale.

2 Évaluation des coefficients de transport par une approche microscopique

On cherche maintenant à décrire les relations entre gradient et flux au niveau microscopique pour obtenir une expression des coefficients de transport en fonction des grandeurs naturelles intervenant dans les systèmes fluides.

a Paramètres microscopiques pertinents

On rappelle les grandeurs pertinentes pour décrire un gaz, qu'on supposera parfait (limite de faible densité) à l'échelle microscopique :

- densité : n ;
- masse d'une molécule : m ;
- température : T ;
- énergie moyenne d'une molécule : $\varepsilon = \frac{3}{2}k_{\mathrm{B}}T$;
- pression : $p = nk_{\mathrm{B}}T$;
- vitesse typique : $\bar{v} = \sqrt{\|\vec{v}\|^2} = \sqrt{3k_{\mathrm{B}}T/m}$;
- section efficace de collision : $\sigma = \pi a^2$ où a est le diamètre des molécules ;
- libre parcours moyen : ℓ ;
- temps moyen entre deux collisions : $\tau = \ell/\bar{v}$.
- charge élémentaire des électrons : $q_e = -1{,}6\ 10^{-19}$ C.

b Retour sur le libre parcours moyen

On a rappelé, à la section **I 2**, l'argument permettant d'obtenir la relation entre libre parcours moyen, section efficace et densité :

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} .$$

On notera que ce libre parcours moyen ne dépend pas de la vitesse typique $\bar{v}$ et qu'il varie en fonction de la pression et de la température selon

$$\ell \sim \frac{T}{p} .$$

☞**Remarques :** dans le modèle considéré de sphères dures, on peut retrouver ce résultat en considérant le nombre de collisions entre molécules par unité de temps en utilisant la théorie cinétique (cf. le partiel de mars 2014 en L3 Mécanique).

c Constante d'auto-diffusion

On présente ici une méthode heuristique de détermination des coefficients de transport par une approche microscopique. Le but n'est pas d'avoir une approche très rigoureuse mais de se faire une idée du mécanisme de transport pour voir comment ces coefficients dépendent des propriétés du gaz. On ne calculera pas les préfacteurs exacts.

Prenons la situation la plus simple, celle de l'auto-diffusion de particules d'un gaz. Le courant à la position x est la résultante du flux de particules se trouvant à gauche et allant à droite moins celles se trouvant à droite et allant à gauche. Ces particules se

situent à une distance typique de l'ordre de ℓ de chaque côté car elles ne doivent pas avoir subi de collisions avant de franchir la paroi fictive traversée en x. Par ailleurs, elles ont une vitesse typique $\bar{v}$ qu'on suppose ici indépendante de x. En revanche, on suppose que la densité n'est pas uniforme si bien que $n(x-\ell) \neq n(x+\ell)$ afin de faire apparaître une loi de Fick. Du point de vue géométrique, parmi toutes les particules se trouvant en $x \pm \ell$, seules comptent celles qui vont selon x (facteur 1/3) et dans un sens bien déterminé (facteur 1/2). Au total, on affectera un facteur $1/2 \times 1/3 = 1/6$ qui n'est pas exact mais qui rend compte du fait que toutes les particules ne contribuent pas au flux. On peut finalement évaluer ainsi le courant de densité

$$j_n = \frac{1}{6}[\bar{v}n(x-\ell) - \bar{v}n(x+\ell)] \ .$$

En supposant la distance caractéristique de variation de la densité faible par rapport à ℓ, on peut écrire

$$n(x \pm \ell) \simeq n(x) \pm \frac{\partial n}{\partial x}\ell \ .$$

En réinjectant cela dans la relation précédente, la loi de Fick est retrouvée

$$j_n = -\frac{\bar{v}\ell}{3}\frac{\partial n}{\partial x} \ ;$$

le coefficient de diffusion vaut donc

$$D = \frac{\bar{v}\ell}{3} \ .$$

On verra en exercice le lien entre ce résultat et une marche aléatoire. Pour un gaz dilué, on obtient donc un coefficient d'auto-diffusion qui augmente avec la température en raison de l'augmentation de la vitesse moyenne, et qui diminue avec la pression $D \propto T^{3/2}/p$.

d Conductivité thermique

Le même raisonnement peut être effectué pour la conductivité thermique. Cette fois, on considère que la densité est à peu près homogène égale à n mais que c'est l'énergie des particules ε qui dépend légèrement de x en raison d'une température inhomogène. Le raisonnement précédent peut se résumer à : il y a un flux d'environ $n\bar{v}/6$ particules venant de la gauche ayant une énergie $\varepsilon(x-\ell)$ et un flux d'environ $n\bar{v}/6$ particules venant de la droite ayant une énergie $\varepsilon(x+\ell)$. La différence de ces flux conduit à écrire

$$j_q = \frac{n\bar{v}}{6}[\varepsilon(x-\ell) - \varepsilon(x+\ell)] \ .$$

Pour un gaz parfait, on peut écrire de manière générale $\varepsilon = c_v T$ avec c_v la chaleur spécifique du constituant, $c_v = C_v/N = cm = 3k_{\mathrm{B}}/2$ pour un gaz parfait monoatomique. Si la température dépend de x, on aura donc au final

$$j_q = -\frac{\bar{v}\ell n c_v}{3}\frac{\partial T}{\partial x} \ ,$$

ce qui fait apparaître la loi de Fourier assortie d'une conductivité thermique

$$\lambda = \frac{n\bar{v}c_v\ell}{3} .$$

Dans notre approche, la conductivité thermique augmente comme la racine de la température mais ne depend pas de la pression.

e Viscosité dynamique

Terminons par l'étude de la viscosité : le bilan se fait maintenant sur l'impulsion et on suppose donc une impulsion transverse inhomogène transportée par les particules $mv_z(x \pm \ell)$. Le raisonnement conduit à

$$j_p = \frac{n\bar{v}}{6}[mv_z(x-\ell) - mv_z(x+\ell)] .$$

soit

$$j_p = -\frac{mn\bar{v}\ell}{3}\frac{\partial v_z}{\partial x} ,$$

qui correspond à une viscosité dynamique

$$\eta = \frac{mn\bar{v}\ell}{3} .$$

Elle aussi ne croît a priori qu'avec la température comme $\sqrt{T}$ mais ne dépend pas de p.

f Relations entre coefficients

Cette approche microscopique, dont les relations sont compatibles avec un raisonnement d'analyse dimensionnelle, permet de voir que ces coefficients de transport ne sont pas indépendants les uns des autres puisque tous dépendent des paramètres microscopiques du gaz. Ainsi, on observe que

$$\frac{\kappa}{\eta} \sim c \quad \text{et} \quad \frac{D}{\eta} \sim \frac{1}{\rho} .$$

On va voir en exercice que d'autres lois remarquables peuvent être intuitées sur la base de ces raisonnements simples.

g Limites de l'approche

Cependant, l'approche n'est pas générale et reste non-quantitative. Les préfacteurs numériques (le 1/3) sont faux par rapport à des modèles exacts et il faut tenir compte d'effets physiques non pris en compte, comme le fait que les collisions dépendent de l'énergie et donc de la vitesse.

De plus, ces résultats ne sont qualitativement corrects que pour des gaz dilués. Les phénomènes de transport et leurs équations macroscopiques sont certes valables dans les liquides et les solides mais les lois sont souvent différentes et plus subtiles. Par exemple, on sait, par expérience de la vie courante, que la viscosité d'un fluide s'abaisse avec la température ; au contraire, dans un solide, les processus de diffusion ont souvent un comportement dit *activé*, de la forme $D(T) = D_0 e^{-E_A/k_B T}$ où E_A est une énergie d'activation.

3 Exercices

a Marche au hasard (équation maîtresse)

On reprend les notations de l'exercice "Marche au hasard" du premier chapitre. On pose $\mathcal{P}(x,t)$ la probabilité d'être en x au temps t.

i Montrer que

$$\mathcal{P}(x,t+\tau) = \frac{1}{2}\,\mathcal{P}(x-a,t) + \frac{1}{2}\,\mathcal{P}(x+a,t)\ .$$

ii Prendre la limite continue de l'équation précédente et montrer que l'équation aux dérivées partielles gouvernant $\mathcal{P}(x,t)$ s'écrit :

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial x^2}\ .$$

On donnera l'expression de D en fonction des paramètres microscopiques. Connaissez-vous le nom de cette équation et des domaines de la physique où elle apparaît ?

iii Par des arguments dimensionnels sur l'équation, donner le comportement de la distance typique en fonction du temps.

iv La solution, pour le cas où $\mathcal{P}(x,0) = \delta(x)$, s'écrit $\mathcal{P}(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\mathrm{e}^{-x^2/4Dt}$. La comparer au résultat de l'exercice fait au premier chapitre.

b Vidange d'un réservoir

Un gaz monoatomique est contenu dans un récipient de volume V. Un petit trou de surface s est fait dans une paroi, par lequel les atomes du gaz peuvent s'échapper. Le trou est suffisamment petit pour qu'on puisse supposer que le gaz évolue lentement et reste à l'équilibre thermodynamique à chaque instant. On peut ainsi définir une pression, qui dépend *lentement* du temps. Par contre, le récipient est maintenu par un thermostat à une température T contante.

i Les vitesses des atomes sont distribuées selon la loi de Maxwell. Quel est le nombre d'atomes sortant du récipient pendant un intervalle de temps dt ? Discuter la dépendance de dN/dt en fonction de la densité N/V et de la température.

ii On suppose ici que les atomes s'échappent dans le vide.

(a) Comment le nombre N d'atomes contenus dans le récipient varie-t-il au cours du temps ?

(b) Comment la pression varie-t-elle au cours du temps ?

(c) Soit un gaz d'hélium dans un récipient d'un litre à température ambiante. La surface du trou est $s = 1$ mm^2. En combien de temps le récipient perd-t-il la moitié de ses atomes ?

iii Discuter le cas plus réaliste de deux enceintes, à la même température T, où règnent initialement des pressions différentes P_1 et P_2, en contact par un petit trou.

c Conductivité électrique σ et loi de Wiedemann-Franz

On applique un champ électrique constant $\mathcal{E}$ selon la direction $\vec{e}_x$. Les porteurs de charge sont les électrons libres, qui se comportent comme un gaz parfait classique à la température T. En plus de la force électrique $q\mathcal{E}$, les collisions qu'ils subissent se traduisent par une force de frottement $-m\vec{v}/\tau$. On va évaluer la *conductivité électrique* σ du milieu définie par la *loi d'Ohm* locale

$$j_e = \sigma \mathcal{E} \ ,$$

où j_e est la densité volumique de courant électrique.

i Montrer qu'en régime permanent, la vitesse moyenne $\bar{v}_x$ est reliée à q, m, τ et $\mathcal{E}$.

ii Exprimer j_e selon $\vec{e}_x$ en fonction de n, q et $\bar{v}_x$. En déduire que $\sigma = \dfrac{nq^2\tau}{m}$.

iii Justifier la *loi de Wiedemann-Franz* qui prédit le rapport universel :

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = C \ ,$$

et exprimer la constante universelle C en fonction de k_{B}, q.



d Suspension brownienne

On considère N particules mésoscopiques sphériques de rayon R en suspension dans un liquide dont la température T est fixée ; par exemple, un verre de lait, de l'encre,..., voir la figure ci-contre.
Les particules, dont la densité est supérieure à celle du liquide, sont soumises au champ de gravité $\vec{g} = -g\vec{u}_z$ et aux chocs avec les molécules du liquide. On notera $m = v_0(\rho_{\text{part}} - \rho_{\text{liq}}) > 0$ leur masse effective dans le fluide, où on note ρ_{part} et ρ_{liq} les masses volumiques des particules et du liquide et $v_0 = 4\pi R^3/3$ leur volume. On note enfin S la section du conteneur cylindrique et L sa hauteur.

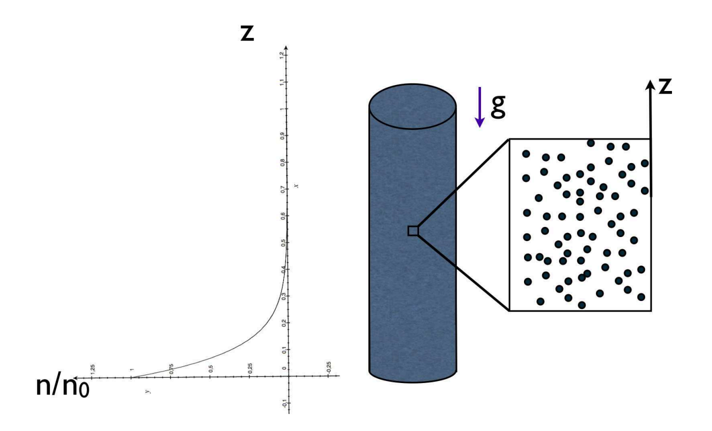


FIGURE 8 – Schéma d'une cartouche d'encre de chine. Les pigments (noir de fumée) sont des particules de carbone d'environ 50 nm de diamètre et de masse volumique $\rho_{\text{part}} \approx 2\ \text{g}\,\text{cm}^{-3}$.

Courant de diffusion

i Expliquez pourquoi la suspension peut être décrite dans l'ensemble canonique. On assimilera le comportement des particules à celui d'un gaz parfait de particules de masse m soumises au champ de pesanteur. Écrire, sans la calculer, la fonction de partition du système. Quelle est la probabilité d'un micro-état ?

ii Justifiez que la répartition verticale de la densité de particules est donnée par $n(z) = n_0 \mathrm{e}^{-mgz/k_\mathrm{B}T}$ et déterminer n_0 en fonction de N, S, L, m, g et $k_\mathrm{B}T$.

iii Comme la densité de particules est inhomogène, un courant de particules va s'établir. On note $J_{\text{diff}}(z)$ le flux de particules et D le coefficient de diffusion des particules dans le liquide. Indiquer sur le schéma ci-dessus le sens de ce courant de diffusion.

Rappelez la loi de Fick.

iv En déduire l'expression de $J_{\text{diff}}(z)$ en fonction de D, m, g, $n(z)$ et $k_\mathrm{B}T$.

Courant de dérive

v Écrire la force gravitationnelle qui s'applique sur une particule.

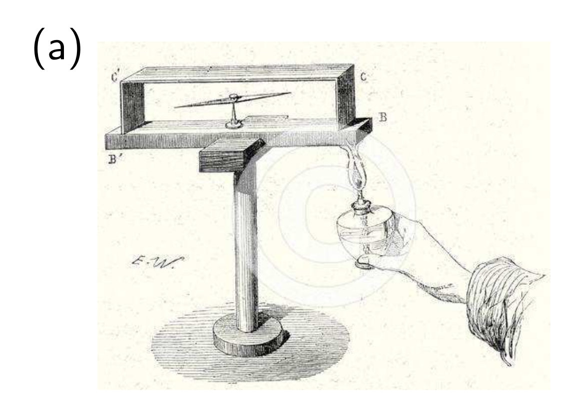
vi En raison de la viscosité η du fluide, les particules subissent une force qui s'oppose à leur mouvement : $\vec{F} = -\gamma\vec{v}$ avec $\gamma = 6\pi\eta R$. Que vaut la vitesse limite verticale v_d, dite vitesse de dérive, atteinte par les particules ?

vii Représentez sur le schéma précédent le sens du courant de particules associé et donnez son expression $J_{\text{dérive}}(z)$ en fonction de m, g, $n(z)$ et γ.

viii Que se passe-t-il pour les courants de $J_{\text{diff}}(z)$ et $J_{\text{dérive}}(z)$ à l'équilibre ? En déduire la relation d'Einstein :

$$D = \frac{k_\mathrm{B}T}{6\pi\eta R}\ .$$

e Transport dans un métal : coefficient Seebeck – thermocouple

(a) 

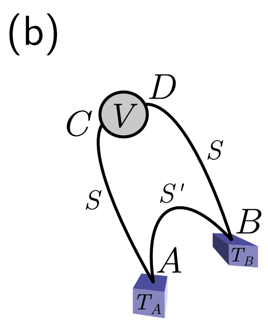
(b) 

FIGURE 9 – **(a)** *Effet Seebeck* : deux métaux de nature différente forment un circuit fermé. Lorsqu'on chauffe une des jonctions à l'aide d'une bougie, un courant électrique apparaît dans le circuit et fait dévier la boussole placée en son sein.
(b) Schéma de principe du thermocouple.

Les thermocouples sont à la base de nombreux thermomètres utilisés dans l'habitat moderne, l'industrie et la recherche. Leur fonctionnement repose sur *l'effet Seebeck* qui fut découvert en 1821 et dont on reproduit sur la figure 9(a) le montage historique. L'effet Seebeck correspond à l'apparition d'un courant électrique j_S induit par un gradient de température $\frac{dT}{dx}$. Les porteurs de charge sont les électrons libres. On définit le *coefficient Seebeck* $\mathcal{S}$ par la relation :

$$j_S = -\sigma\mathcal{S}\frac{dT}{dx} \,.$$

i Montrer qu'une température inhomogène entraîne un courant électrique $j_S = \dfrac{qn}{6}[\bar{v}(x-\ell) - \bar{v}(x+\ell)]$.

ii Récrire alors j_S en fonction de n, q, τ, m, $k_{\rm B}$ et $\frac{dT}{dx}$.

iii Montrer que $\mathcal{S}$ est une constante universelle. Donner son unité et son ordre de grandeur.

En présence d'un champ électrique $\mathcal{E} = -\frac{dU}{dx}$ dérivant du potentiel U, le courant électrique total dans le conducteur s'écrit donc $j_e = \sigma\mathcal{E} + j_S$. On considère un fil métallique, dont le coefficient $\mathcal{S}$ est supposé constant, ouvert à ses extrémités A et B. De plus, celles-ci sont maintenues à des températures différentes T_A et T_B.

iv Montrer qu'il apparaît une différence de potentiel $\Delta U = U_A - U_B$ entre ses extrémités, que l'on exprimera en fonction de T_A, T_B et $\mathcal{S}$.

Le principe de base du thermocouple est de souder trois fils métalliques selon le schéma de la figure 9(b). Les fils CA et BD sont de même nature, avec un coefficient Seebeck $\mathcal{S}$, tandis que le fil AB est de nature différente, de coefficient $\mathcal{S}'$.

v Sachant que les points C et D (aux bornes du voltmètre) sont à la même température $T_C = T_D$, montrer que le montage permet de mesurer la différence de température $T_B - T_A$.

vi Expliquer qualitativement ce qu'il se passe dans l'expérience de la figure 9(a) ?

Chapitre VII Statistiques quantiques

Dans les chapitres précédents, nous avons traité le gaz parfait classique. Par "parfait", on entend un ensemble de particules dont les degrés de liberté sont indépendants les uns des autres. Cette indépendance se traduit par le fait que le nombre de micro-états accessibles du système est proportionnel à V^N (plus précisément $Q_N(\beta, N)$ défini dans Eq. (18b)), ce qui conduit à l'équation d'état $pV = Nk_\mathrm{B}T$.

► Si on considère un gaz de particules identiques selon la mécanique quantique, il ne peut y avoir d'indépendance entre particules, même lorsqu'elles n'interagissent pas. En effet, la fonction d'onde du système doit être totalement antisymétrique sous l'opération d'échange de particules si le gaz est constitué de fermions (particules de spin demi-entier) et symétrique s'il s'agit de bosons (particules de spin entier).

Cette condition, appliquée à la fonction d'onde, conduit à des relations entre les états que les particules peuvent occuper. Par exemple, deux fermions identiques ne peuvent occuper le même état quantique (principe d'exclusion de Pauli), à l'inverse du cas de deux bosons.

En conséquence, un gaz de fermions ou de bosons identiques, avec ou sans interaction, ne peut être *parfait* dans le sens où, d'un point de vue quantique, il ne peut vérifier l'équation d'état (classique) des gaz parfaits, $pV = Nk_\mathrm{B}T$.

► Le but de ce chapitre est de se familiariser avec les méthodes générales nécessaires à l'étude par la physique statistique des propriétés des systèmes de particules indiscernables obéissant aux statistiques de Fermi-Dirac dans le cas de fermions et de Bose-Einstein dans le cas de bosons. De nombreux systèmes physiques font appel à ces statistiques quantiques notamment en physique de la matière condensée, en électronique, en astrophysique, ...

1 Systèmes quantiques sans interaction

En mécanique quantique, les niveaux d'énergie accessibles sont les valeurs propres du hamiltonien qui décrit le système. Dans la situation canonique, le nombre de particules N est fixé, chacun des niveaux d'énergie est donc susceptible d'accueillir au plus N particules. Pour rappeler le fait qu'il s'agit de niveaux à N particules, on utilisera la notation E_{nN}. On peut donc écrire la fonction de partition canonique quantique Z selon

$$Z(\beta, N) = \sum_n \mathrm{e}^{-\beta E_{nN}},$$

la somme étant prise sur *tous les niveaux d'énergie* à N particules.

Les choses ne sont pas aussi simples car les fonctions d'ondes des particules possèdent des propriétés de symétrie qui dépendent du spin des particules. Nous allons

montrer que la factorisation de la fonction de partition n'a plus lieu dans l'espace des positions/impulsions, [1] comme pour les systèmes classiques, mais dans l'espace des *états à une particule*.

En effet, lorsque les particules sont sans interaction, la fonction d'onde décrivant un état microscopique à N particules peut s'écrire comme un produit symétrisé (cas des bosons) ou antisymétrisé (cas des fermions) de fonctions d'onde à une seule particule (cf. le cours de mécanique quantique). En conséquence, chaque niveau n d'énergie des états à N particules peut s'écrire comme la somme

$$E_{nN} = \sum_k n_k \, \epsilon_k \ ,$$

où k énumère les différents états [2] à une particule d'énergie ϵ_k. n_k représente le nombre d'occupation du niveau k, nombre au plus égal à N dans le cas des bosons, et à 1 dans le cas des fermions, où on (re)définit N, le nombre total de particules,

$$\sum_k n_k = N \ .$$

Cette dernière contrainte est difficile à prendre en compte quand on se place dans l'ensemble d'équilibre canonique, il est plus facile de se placer dans l'ensemble grand-canonique, où μ est fixé, puis de déterminer le potentiel chimique correspondant à une valeur de N fixée par la relation $N = -\partial J/\partial\mu$. La grande fonction de partition de particules quantiques indépendantes s'écrit donc :

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N,n} \mathrm{e}^{-\beta(E_{nN} - \mu N)} = \sum_{n_1, n_2, \cdots} \mathrm{e}^{-\beta \sum\limits_k n_k(\epsilon_k - \mu)} \ .$$

Introduisons ξ_k, la grande fonction de partition du système lorsque celui-ci est dans l'état quantique k. On obtient alors la forme factorisée :

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \prod_k \xi_k \ , \\ \text{où} \quad \xi_k &\equiv \sum_{n_k} \mathrm{e}^{-\beta n_k(\epsilon_k - \mu)} \ . \end{aligned}$$

Tout se ramène donc au calcul de la grande fonction de partition ξ_k de l'espace des états à une particule.

1. Les opérateurs quantiques $\hat{x}$ et $\hat{p}$ ne commutent pas et il n'existe donc pas d'E.C.O.C. (Ensemble Complet d'Observables qui Commutent) permettant une description simultanée dans les espaces réel et réciproque.
2. En général, $\vec{k}$ est un vecteur, et l'état dépend des différentes composantes k_i de ce vecteur.

2 Statistiques classique et quantique

a Statistique de Fermi-Dirac

Dans le cas des fermions, $n_k = 0$ ou $n_k = 1$, d'où $\xi_k = 1 + \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}$. On en déduit l'expression de la fonction de partition :

$$\Xi(T,V,\mu) = \prod_k \left(1 + e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}\right) \;\Rightarrow\; \boxed{-\beta J(T,V,\mu) = \sum_k \ln\left[1 + \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}\right].} \tag{31}$$

On peut obtenir toutes les autres formules thermodynamiques à partir de celle-ci. En particulier, par dérivation, on trouve que le nombre total de particules $\langle N \rangle$ vaut

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = \sum_k \frac{1}{\mathrm{e}^{+\beta(\epsilon_k-\mu)} + 1} \ , \tag{32a}$$

ce qui permet, au moins en principe, de déterminer μ en fonction de $\langle N \rangle$ et T.

Puisque $\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle$, le nombre moyen de particules dans le niveau k s'écrit

$$\langle n_k \rangle \equiv f_{\mathrm{FD}}(\epsilon_k) = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_k-\mu)} + 1} \ , \tag{32b}$$

que l'on appelle souvent le **facteur d'occupation de Fermi**.

► La distribution de probabilité $\langle n_k \rangle / \langle N \rangle$ est connue en Physique sous le nom de *distribution de Fermi-Dirac*, et donne, dans le cas de fermions libres, la probabilité d'occupation du niveau d'énergie ϵ_k, à température et potentiel chimique fixés.

b Statistique de Bose-Einstein

Pour des bosons, $n_k \in \mathbb{N}$ sans restriction. On est donc ramené à sommer la série géométrique[3]

$$\xi_k = \sum_{n \in \mathbb{N}} \mathrm{e}^{-\beta n(\epsilon_k-\mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}} \ ,$$

ce qui suppose, afin d'assurer la convergence de la série, que

$$\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)} < 1 \ .$$

Cela impose que le potentiel chimique des bosons sans interaction doit vérifier :

$$\mu < \epsilon_0 \ ,$$

puisque $\epsilon_k > \epsilon_0$, $\forall k$, condition qui n'était pas exigée pour les fermions.

La fonction de partition du système de bosons identiques et sans interaction est donc donnée par :

$$\Xi(T,V,\mu) = \prod_k \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}} \;\Rightarrow\; \boxed{\beta J(T,V,\mu) = \sum_k \ln\left[1 - \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}\right]}. \tag{33}$$

3. $1 + z + z^2 + \cdots = (1-z)^{-1}$ si $|z| < 1$.

Les nombres moyens $\langle N \rangle$ et $\langle n_k \rangle$ s'obtiennent à partir de $\beta J(T, V, \mu)$ de Eq. (33) et s'écrivent comme suit :

$$\langle N \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \; ; \tag{34a}$$

$$\langle n_k \rangle \equiv f_{\mathrm{BE}}(\epsilon_k) = \frac{1}{e^{+\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \; . \tag{34b}$$

$f_{\mathrm{BE}}(\epsilon_k)$ représente ainsi le facteur d'occupation par des bosons identiques et libres d'un niveau d'énergie ϵ_k.

▶ La distribution de probabilité $\langle n_k \rangle / \langle N \rangle$ est connue en physique statistique sous le nom de **distribution de Bose-Einstein**, et donne, dans le cas de bosons (identiques) libres, la probabilité d'occupation du niveau d'énergie ϵ_k, à température et potentiel chimique (négatif) fixés [4].

3 Densité d'état des systèmes quantiques – limite continue

Le caractère discret du spectre d'énergie d'un système quantique est une conséquence du volume fini V du système. L'écart entre les niveaux d'énergie varie en général comme V^{-1}, ce qui permet d'assimiler le spectre discret avec un spectre continu dans la limite des grands volumes. Dans ces circonstances, il est possible et souvent pratique, d'introduire une densité d'état d'énergie $\rho(\varepsilon)$ telle que $\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon$ compte le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$. La densité d'état dépend du spectre d'énergie donc du hamiltonien étudié.

a Densité d'états

On définit d'abord $\mathcal{N}(\varepsilon)$ le nombre de niveaux d'énergie inférieurs ou égaux à ε.

- Pour un système de gaz de particules libres dans un volume V, on va utiliser une condition de bord. Considérons d'abord le cas à une dimension d'espace, notons a la dimension du segment dans lequel les particules sont confinées. Les fonctions d'onde s'annulent aux bords et sont solutions de

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \varepsilon\varphi \; . \tag{35}$$

  Ces solutions sont $\varphi(x) \propto \sin(kx)$ avec $k = n\pi/a$, $n \in \mathbb{N}^*$ et $\varepsilon = \hbar^2 k^2/(2m)$. À deux et trois dimensions, on considère un volume carré ou cubique et on note b et c les dimensions du volume selon les axes $y'Oy$ et $z'Oz$. Les vecteurs d'onde sont quantifiés selon les trois axes, $k_x = n_1\pi/a$, $k_y = n_2\pi/b$ et $k_z = n_3\pi/c$, avec $(n_1, n_2, n3) \in \mathbb{N}^{*3}$, et l'énergie s'écrit $\varepsilon = h^2({n_1}^2/a^2 + {n_2}^2/b^2 + {n_3}^2/c^2)/8$.
- Pour des particules libres sur un réseau cristallin, on utilise plutôt des conditions périodiques. Considérons d'abord le cas à une dimension d'espace, notons a la période du réseau. Les fonctions d'onde vérifient $\varphi(x+a) = \varphi(x)$ et sont toujours

4. Le cas $\mu = \epsilon_k$ est singulier puisqu'alors $\langle n_k \rangle \to \infty$. Cette occupation macroscopique d'un seul état microscopique est associée à une transition, la condensation de Bose, qui est reliée au phénomène de superfluidité.

solutions de (35). Elles s'écrivent, à un facteur complexe près, $\varphi = \mathrm{e}^{kx}$. La condition de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée impose $k = 2n\pi/a$, $n \in \mathbb{Z}$ et $\varepsilon = h^2n^2/(2a^2)$. Il y a un état dans chaque volume $2\pi/a$ de l'espace des impulsions, comme on le voit sur la figure ci-dessous :

$2\pi/a$ $2\pi/a$

FIGURE 10 – Impulsions d'une particule dans une boîte de taille L unidimensionelle.

De même, à deux et trois dimensions, si on note b et c les périodes selon les axes $y'Oy$ et $z'Oz$, les vecteurs d'onde sont quantifiés, $k_x = 2n_x\pi/a$, $k_y = 2n_y\pi/b$ et $k_z = 2n_z\pi/c$, avec $(n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3$ et l'énergie s'écrit $\varepsilon = h^2({n_x}^2/a^2 + {n_y}^2/b^2 + {n_z}^2/c^2)/2$.

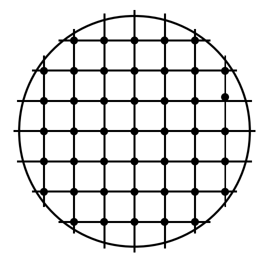
- Quelque soit la condition de bords (libres ou périodiques), on trouve le même nombre d'états (chaque facteur 2 dans la quantification des impulsions donne un facteur 1/2 dans $\mathcal{N}$, qui est exactement compensé par le nombre $\mathbb{N}^* \to \mathbb{Z}$ d'états associés, qui est doublé). C'est la limite thermodynamique classique.
- Il est plus facile de visualiser le calcul de $\mathcal{N}(\varepsilon)$ pour les conditions périodiques. À une dimension, comme k peut être positif ou négatif, le nombre d'états $\mathcal{N}(\varepsilon)$ s'écrit

$$\mathcal{N}(\varepsilon) = \frac{2k}{2\pi/a} = \frac{a}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\sqrt{\varepsilon}$$

À trois dimensions, il s'écrit approximativement

$$\mathcal{N}(\varepsilon) \approx \frac{\text{vol. esp. récip.}}{\text{vol.cell. base}}(2s+1) = \frac{4\pi(\sqrt{2m\varepsilon})^3/3(2s+1)}{8\hbar^3\pi^3/(abc)} = \frac{8\pi V\sqrt{2}(m\varepsilon)^{3/2}(2s+1)}{3h^3},$$

où on a utilisé $V = abc$ et les volumes ont été calculés dans l'espace réciproque, qui est bien adapté parce que $\hat{p}$ est un E.C.O.C.[5] pour les particules libres. On a ajouté le facteur $2s+1$ de dégénérescence de spin. Le cas à deux dimensions est illustré sur la figure ci-dessous. On voit que le nombre d'états est exactement le nombre de sommets du réseau inclus dans le cercle, et donc, à quelques unités près, au nombre de cellules de base inclues dans la sphère car il y a quatre sommets de poids 1/4, soit $4/4 = 1$ sommets par cellule.



5. Voir la note 1 page 76.

- Pour finir, on calcule la densité d'état à une particule par la formule

$$\rho(\varepsilon) = \frac{d\mathcal{N}}{d\varepsilon}(\varepsilon)\ . \tag{36}$$

Par exemple, à une dimension, la densité d'état vaut

$$\rho(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{L}{2\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\ .$$

Il ne faut pas oublier de prendre en compte la dégénérescence des états due au spin des particules. Le résultat précédent doit être multiplié par $2s+1$ pour des particules de spin s.

- On reprend le calcul pour une particule classique **libre**, dont l'énergie s'écrit :

$$\epsilon \equiv \frac{\|\vec{p}\|^2}{2m}\ .$$

Le niveau d'énergie fondamental est $\varepsilon_0 = 0$. La fonction de partition canonique à une particule s'écrit dans ce cas simple :

$$z \equiv \int_{\mathbb{R}^3\times\mathbb{R}^3} \mathrm{e}^{-\beta\frac{\|\vec{p}\|^2}{2m}}\,\frac{d^3r d^3p}{h^3} = \frac{V}{h^3}\int_{\mathbb{R}^3}\mathrm{e}^{-\beta\frac{\|\vec{p}\|^2}{2m}}\,d^3p\ .$$

Essayons d'exprimer cette même intégrale dans l'espace des énergies ϵ, et ainsi de définir une densité d'état dans cet espace. Les deux seules relations utiles ici sont les suivantes :

$$\begin{aligned} d^3p \equiv dp_x dp_y dp_z &= 4\pi p^2\,dp\ ; \\ d\epsilon &= \frac{p}{m}\,dp\ ; \end{aligned}$$

on a introduit la notation $p \equiv \|\vec{p}\| = \left({p_x}^2 + {p_y}^2 + {p_z}^2\right)^{1/2}$. En combinant ces deux équations avec la relation de définition de l'énergie ($\epsilon = p^2/(2m)$), on trouve facilement que $d^3p = 4\pi m\sqrt{2m\epsilon}\,d\epsilon$. La fonction de partition s'écrit donc également [6] :

$$z = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\int_{\mathbb{R}^+}\sqrt{\epsilon}\,\mathrm{e}^{-\beta\epsilon}\,d\epsilon \equiv \int_{\mathbb{R}^+}\mathrm{e}^{-\beta\epsilon}\,\mathcal{D}(\epsilon)\,d\epsilon\ .$$

► La densité d'états des particules classiques libres dans l'espace des énergie s'écrit donc sous la forme :

$$\mathcal{D}(\epsilon) = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3}\sqrt{\epsilon}\ .$$

(36) établie à partir de l'équation de Schrödinger donne le même résultat au facteur $2s+1$ près.

6. En utilisant $\int_0^\infty \sqrt{\epsilon}\,\mathrm{e}^{-\beta\epsilon}\,d\epsilon = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta^{3/2}}$, on retrouve bien le résultat attendu $z = V/\Lambda^3$, où Λ est donné par (17).

b Expressions intégrales des fonctions thermodynamiques

Une fois la densité d'état obtenue, on calcule les grandeurs thermodynamiques en remplaçant les sommes par des intégrales. On trouve :

$$F = \mp \sum_k k_{\mathrm{B}} T \ln(1 \pm \mathrm{e}^{-\beta\epsilon_k}) \quad \rightarrow \quad \mp k_{\mathrm{B}} T \int_0^\infty \rho(\omega) \ln(1 \pm e^{-\beta\hbar\omega}) d\omega \; ; \qquad (37a)$$

$$\langle N \rangle = \sum_k \langle n_k \rangle = \int_{\varepsilon_0}^\infty f(\varepsilon)\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon \; ; \qquad (37b)$$

$$U \equiv \langle E \rangle = \sum_k \epsilon_k \langle n_k \rangle = \int_{\varepsilon_0}^\infty \varepsilon f(\varepsilon)\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon \; , \qquad (37c)$$

où $f(\varepsilon)$ représente le facteur d'occupation –la probabilité d'occupation– du niveau d'énergie ε (selon une des statistiques mentionnées plus haut) et $\pm = +$ les fermions, $\pm = -$ pour les bosons. Ne pas confondre $\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon$, le nombre d'états accessibles dans $[\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon]$, et $f(\varepsilon)\rho(\varepsilon)\, d\varepsilon$ le nombre d'états effectivement occupés à la température T, compte tenu de la statistique à laquelle obéissent les particules.

c Statistique de Planck

Les photons sont des bosons sans masse et sans interaction entre eux (gaz parfait) dont le nombre n'est pas fixé (ils peuvent être continuellement créés ou absorbés). En conséquence, les photons obéissent à la statistique de Bose-Einstein avec un potentiel chimique μ identiquement nul. Les niveaux d'énergie accessibles aux photons vérifient :

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = h\nu = \hbar c\, k \; .$$

Chacun de ces états est deux fois dégénéré (cette dégénérescence correspond aux deux états de polarisation du photon). Dans cette expression, h est la constante de Planck, $\hbar \equiv h/(2\pi)$, c est la vitesse de la lumière dans le vide, ν la fréquence du rayonnement, et $k \equiv \left\| \vec{k} \right\|$ ($\vec{k}$ étant le vecteur d'onde).

En utilisant les résultats de la section précédente, on en déduit aussitôt que le nombre moyen de photons $\langle n_{\mathbf{k}} \rangle$ dans le niveau $\vec{k}$ s'écrit :

$$\langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar c k} - 1} \; .$$

La distribution associée est **la distribution de Planck**. L'énergie vaut alors

$$\langle \varepsilon_\omega \rangle = \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1} \; .$$

α Loi de Planck

On définit $u(\omega; T)$ la densité spectrale d'énergie volumique de sorte que $V\, u(\omega; T) d\omega$ soit l'énergie électromagnétique contenue des les modes de pulsations entre ω et $\omega + d\omega$ dans une boîte de volume V, à une température T. On trouve

$$u(\omega; T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \; . \qquad (38a)$$

β Loi de Wien

Le maximum d'émission d'un corps noir correspond au maximum de u et est atteint pour une pulsation ω_{max} proportionnelle à la température :

$$\omega_{\text{max}} = 2.821 \frac{k_{\text{B}} T}{\hbar} \ . \tag{38b}$$

On observe que ω_{max} augmente avec la température.

γ Énergie moyenne – loi de Stefan-Boltzmann

L'énergie contenue dans un corps noir idéal suit la loi

$$\boxed{\langle E \rangle = V \sigma T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{\pi^2}{15} \frac{k_{\text{B}}^4}{(\hbar c)^3} \quad \text{une constante universelle.}} \tag{39}$$

Elle est reliée avec le fait que le nombre total moyen de photons varie comme T^3 comme l'indiquent les lois de Planck et de Wien conjuguées.

δ Pression et entropie

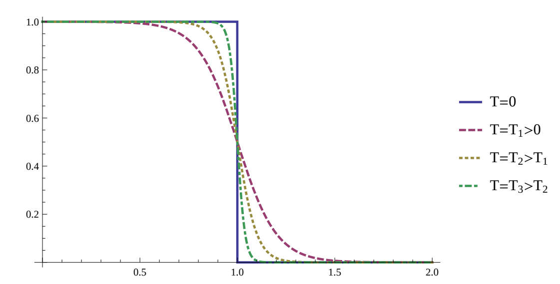
On trouve que la pression du rayonnement suit la loi : $p = \dfrac{1}{3} \dfrac{\langle E \rangle}{V}$.

L'entropie vaut $S = \dfrac{4}{3} \dfrac{\langle E \rangle}{T}$.

4 Gaz parfait de fermions

a Surface de Fermi

On s'intéresse ici uniquement à un système de fermions. La fonction f_{FD} devient une marche discontinue, à température nulle ; plus précisément, quand $T = 0$, on trouve $f_{\text{FD}}(\varepsilon) = 1$ pour $\varepsilon < \mu(0)$ et $f_{\text{FD}}(\varepsilon) = 0$ pour $\varepsilon > \mu(0)$, où on a précisé la dépendance en température du potentiel chimique. Quand T est non nulle, la distribution de Fermi-Dirac décroît continûment, mais reste proche du cas $T = 0$ tant que $k_{\text{B}} T \ll \mu(0)$, comme on l'observe sur la figure suivante :



α Énergie de Fermi

On appelle énergie de Fermi l'énergie $\varepsilon_{\text{F}} = \mu(T = 0)$. À température nulle, l'état quantique à N particules correspond à la situation suivante : tous les niveaux d'énergie $\varepsilon \leq \varepsilon_{\text{F}}$ sont remplis et tous les niveaux d'énergie $\varepsilon > \varepsilon_{\text{F}}$ sont vides. L'énergie de Fermi correspond donc au dernier niveau rempli, et comme ce sont ceux qu'on peut exciter le plus facilement et qui sont donc les plus fragiles, l'essentiel des mécanismes physiques d'un système de fermions concernent les états dont l'énergie est proche de ε_{F}.

β Température de Fermi

On appelle température de Fermi $T_{\mathrm{F}} = \varepsilon_{\mathrm{F}}/k_{\mathrm{B}}$. C'est la température en-dessous (ou autour) de laquelle les effets quantiques sont significatifs.

b Résultats à température nulle

α Niveau et température de Fermi

Au nombre de particules N correspondant la densité $n = N/V$. On trouve, pour des fermions libres,

$$\varepsilon_{\mathrm{F}} = \left(\frac{3}{2A}n\right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3} .$$

β Énergie et pression quantique

Toujours pour des fermions libres, on trouve l'énergie totale :

$$\langle E\rangle = \frac{3}{5}N\varepsilon_{\mathrm{F}}$$

et la pression du gaz de fermions libres :

$$p = \frac{2}{5}n\varepsilon_{\mathrm{F}} = \frac{2}{5}nk_{\mathrm{B}}T_{\mathrm{F}} .$$

c Développement à basse température

α Développement de Sommerfeld

Pour une fonction $f(\varepsilon)$ régulière autour de $\varepsilon = \mu$, on peut écrire :

$$\int_{\varepsilon_0}^{\infty} f(\varepsilon)\,\langle n(\varepsilon)\rangle\,d\varepsilon = \int_{\varepsilon_0}^{\mu} f(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_{\mathrm{B}}T)^2 f'(\mu) + \mathcal{O}\left(\left(\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\mu}\right)^2\right)\ldots$$

β Fonctions thermodynamiques

On peut ainsi développer le potentiel chimique $\mu(N)$ en fonction de la température, on obtient

$$\mu(T,N) = \varepsilon_F\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \ldots\right) .$$

On en déduit pour l'énergie

$$U(T,N) = U(0,N)\left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \ldots\right) ,$$

ce qui donne une chaleur spécifique linéaire en température si bien qu'il en sera de même pour l'entropie.

Enfin, on obtient rapidement le comportement de l'équation d'état à basse température en vertu de la relation pression–énergie

$$p(T,n) = p(0,N)\left(1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 + \ldots\right) .$$

5 Exercices

a Densités d'état des électrons libres

Montrer que la densité d'état des électrons libres contenus dans une boîte de volume L^d, où d est la dimension d'espace ($d = 1, 2$ ou 3), s'écrit :

$$\mathcal{D}(\varepsilon) = K_d \varepsilon^{d/2-1} \ ,$$

où K_d est une constante qui ne dépend que de d, L, m et h.

b Gaz d'électrons soumis à un champ magnétique

On considère un gaz parfait d'électrons plongé dans un champ magnétique uniforme et constant, $\vec{B} = B\vec{u}_z$. On note $\vec{\mu}$ le moment magnétique d'un électron. La relation entre le moment magnétique et le spin $\vec{S}$ de l'électron s'écrit $\vec{\mu} = g\mu_{\mathrm{B}}/\hbar\,\vec{S}$ où $\mu_{\mathrm{B}} = q_{\mathrm{e}}\hbar/2m$ est le magnéton de Bohr et $g \approx -2$ le facteur de Landé d'un électron libre.

i Montrer que la densité d'états $\rho_\pm(\varepsilon)$ des électrons de spin $\uparrow$ (up, $s_z = \hbar/2$) ou de spin $\downarrow$ (down $s_z = -\hbar/2$) est

$$\rho_\pm(\varepsilon) = \frac{1}{2}\mathcal{D}(\varepsilon \mp \mu_{\mathrm{B}} B) \ ,$$

où $\mathcal{D}(\varepsilon)$ est la densité d'états calculée à l'exercice **a** à 3 dimensions pour $s = 1/2$.

ii Tracer les courbes $\rho_+(\varepsilon)$ et $\rho_-(\varepsilon)$ ensemble, et y placer le niveau de fermi.

iii Calculer N_+ et N_- les nombres d'électrons de spin $\uparrow$ et $\downarrow$, à température nulle. En déduire l'expression de ε_{F}, le niveau de Fermi, en fonction de $N = N_+ + N_-$ le nombre total d'électrons, quand $\mu_{\mathrm{B}} B \ll \varepsilon_{\mathrm{F}}(B = 0)$. Vérifier que, dans ces hypothèses, ε_{F} est indépendant de B.

iv Sachant que $\mu_{\mathrm{B}} = 5{,}8 \times 10^{-5}$ eV/Tesla, montrer que la condtion $\mu_{\mathrm{B}} B \ll \varepsilon_{\mathrm{F}}$ est très bien vérifiée expérimentalement.

v Montrer que l'aimantation M à température nulle se met sous la forme

$$M = \frac{3N}{2}\frac{\mu_{\mathrm{B}}^2}{\varepsilon_{\mathrm{F}}} \ .$$

vi Comparer le résultat ci-dessus avec le résultat équivalent pour des particules discernables. Expliquer l'origine de l'énorme réduction de l'aimantation.

c Naine blanche et limite de Chandrasekhar

Généralités

On considère un ensemble de N fermions, de masse m, de spin $1/2$, sans interactions, compris dans un volume $V \equiv L^3$. Les niveaux d'énergie accessibles, ε, ne dépendent que du module $p \equiv \|\vec{p}\|$ de l'impulsion qui est quantifiée :

$$\vec{p} \equiv \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \qquad \text{avec} \quad p_x = n_x \frac{2\pi\hbar}{L},\ p_y = n_y \frac{2\pi\hbar}{L},\ p_z = n_z \frac{2\pi\hbar}{L} \quad \text{et} \quad (n_x, n_y, n_z) \in \mathbb{Z}^3 \ .$$

Dans toute cette partie les fermions sont considérés **à température nulle**.

i Donner l'expression du facteur d'occupation de Fermi-Dirac. Le représenter sur un schéma en fonction de $p/p_\mathrm{F} f$, où p_F est l'impulsion au niveau de Fermi.

ii Montrer que la densité d'états $\mathcal{D}(p)$ dans l'espace des impulsions s'écrit :

$$\mathcal{D}(p) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} p^2 \ ;$$

on n'oubliera pas la dégénérescence due au spin des particules.

iii Montrer que la densité n est donnée par l'expression suivante :

$$n = \frac{{p_\mathrm{F}}^3}{3\pi^2\hbar^3} \ .$$

iv L'énergie de particules non relativistes s'écrit $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$.
Démontrer l'expression de la densité d'énergie interne $u \equiv U/V$:

$$u = \frac{{p_\mathrm{F}}^5}{10\pi^2\hbar^3 m} \ .$$

Exprimer u en fonction de n, m et $\hbar$.

v L'énergie de particules ultra-relativistes s'écrit $\varepsilon = pc$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Démontrer l'expression de la densité d'énergie interne :

$$u = \frac{{p_\mathrm{F}}^4 c}{4\pi^2\hbar^3} \ .$$

Exprimer u en fonction de n, c et $\hbar$.

Données numériques utiles pour la suite

- masse du soleil $M_\odot \cong 2 \times 10^{30}$ kg ;
- masse d'un nucléon $m_N = 1{,}67 \times 10^{-27}$ kg ;
- masse de l'électron $m_e = 9{,}11 \times 10^{-31}$ kg ;
- constante de Boltzmann $k_\mathrm{B} = 1{,}38 \times 10^{-23}$ J K^{-1} ;
- constante de Planck $\hbar = 1{,}05 \times 10^{-34}$ J s ;
- vitesse de la lumière $c = 3 \times 10^8$ m s^{-1} ;
- constante universelle de la gravitation $G = 6{,}67 \times 10^{-11}$ Nm^{2}kg^{-2}.

Limite de Chandrasekhar

On considère une naine blanche. Son rayon est proche de celui de la terre, sa masse proche de celle du soleil. Contrairement au Soleil, les naines blanches ont brûlé tout leur combustible nucléaire et produisent peu d'énergie. On les assimilera ici à un milieu totalement ionisé comportant un nombre égal N de protons, de neutrons et d'électrons.

vi On considère d'abord que les électrons forment un gaz de fermions libres non relativistes à température nulle.

(a) En utilisant les résultats de la première partie, montrer que l'énergie cinétique moyenne E_c des N électrons de l'étoile peut s'écrire :

$$E_c = C\,\frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}\ ,$$

où C est une constante qu'on précisera et V le volume de l'étoile.

(b) On assimile l'étoile à une sphère de rayon R. Établir le résultat :

$$E_c = C_1\,\frac{N^{5/3}}{R^2} \quad \text{avec} \quad C_1 \equiv \frac{3\hbar^2}{10m_e}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{2/3}\ ,$$

où m_e est la masse des électrons.

(c) L'énergie potentielle gravitationnelle de l'étoile est dominée par les contributions des N neutrons et N protons. On écrit $m_{\text{proton}} = m_{\text{neutron}} = m_N$ la masse d'un nucléon. L'énergie potentielle gravitationnelle s'écrit, en supposant une densité de masse uniforme au sein de l'étoile,

$$E_p = -C_2\,\frac{N^2}{R}, \quad \text{avec} \quad C_2 \equiv \frac{12}{5}\,G(m_N)^2\ ,$$

où G est la constante de gravitation universelle.

Déterminer le rayon pour lequel l'énergie totale $E_c + E_p$ est minimale.

(d) On néglige les énergies de cohésion, $M = 2Nm_N$. Déterminer numériquement N. En déduire une valeur numérique du rayon d'équilibre.

vii Lorsque la densité est élevée, l'analyse précédente doit être reprise en considérant les électrons comme ultra-relativistes.

(a) En utilisant les résultats de la première partie, et en assimilant encore l'étoile avec une sphère de rayon R, montrer que l'énergie cinétique moyenne E_c des N électrons peut s'écrire :

$$E_c = C_3\,\frac{N^{4/3}}{R} \quad \text{avec} \quad C_3 \equiv \frac{3\hbar c}{4}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3}\ .$$

(b) Comparer la dépendance en R des énergies cinétique potentielle.

En déduire qu'il existe une valeur critique de N, noté N_c, au-delà de laquelle l'étoile s'effondre sur elle-même. Exprimer N_c en fonction de $\hbar$, c, m_N et G.

(c) Calculer la masse critique correspondant à N_c et la comparer à celle du soleil.

Cette masse théorique maximale des naines blanches est appelée la limite de Chandrasekhar (physicien indien, 1910-1995).

d Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur est un matériau dont la bande de valence est remplie et la bande de conduction vide, à température nulle. On représente les bandes sur la figure ci-contre. Elles sont supposées semi-infinies. L'origine des énergies est choisie au sommet de la bande de valence. L'énergie minimale de la bande de conduction est notée ε_g et appelée énergie du *gap*.

À température non nulle, l'agitation thermique permet à des électrons de la bande de valence de franchir le gap séparant les bandes. Le matériau devient alors faiblement conducteur.

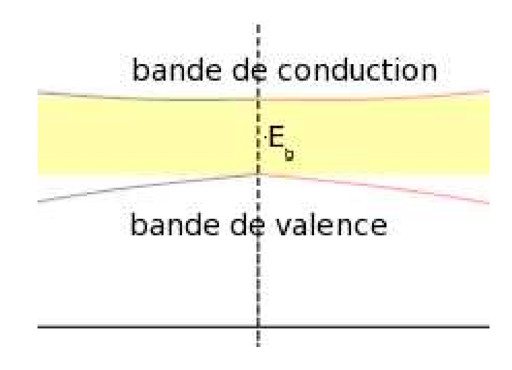


FIGURE 11 – Bandes de valence et de conduction séparée par la bande interdite.

Un électron migrant de la bande de valence à celle de conduction est assimilé à un fermion libre de spin 1/2 et de masse effective m_e^*. De plus, le trou laissé dans la bande de valence est assimilé à un fermion libre de spin 1/2, de masse effective m_t^* et de charge opposée à celle de l'électron.

i Donner un encadrement rapide de l'énergie de Fermi ε_{F}.

ii Écrire la densité d'états en énergie $\rho_{\text{cond}}(\varepsilon)$ pour les électrons de la bande de conduction, et son analogue $\rho_{\text{val}}(\varepsilon)$ pour les trous de la bande de valence.

iii Montrer que le nombre moyen de trous occupant un état d'énergie ε est

$$\langle n_t \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \; .$$

iv Donner les expressions générales de N_e, le nombre d'électrons dans la bande de conduction, et de N_t, celui de trous dans la bande de valence.

v Déterminer explicitement N_e et N_t, quand $\beta\mu \gg 1$ et $\beta(\varepsilon_g - \mu) \gg 1$.
Vous utiliserez le résultat d'intégration $\int_0^\infty \sqrt{x}\mathrm{e}^{-x} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

vi On a $N_e = N_t$ pour un semiconducteur intrinsèque. En déduire la densité $n = N_e/V$ des porteurs de charge dans la bande de conduction, puis le potentiel chimique $\mu(T)$. Situer $\mu(T)$ pour vérifier les hypothèses de v.

vii Le tableau ci-contre donne des valeurs caractéristiques pour le Silicium et le Germanium, à $T = 300$ K. Calculer $\mu(T)$ puis n pour chacun de ces matériaux. Comparer n^{Si} et n^{Ge} entre eux et à la densité d'électrons dans un métal tel le cuivre. Vérifier que les hypothèses du v sont bien vérifiées.

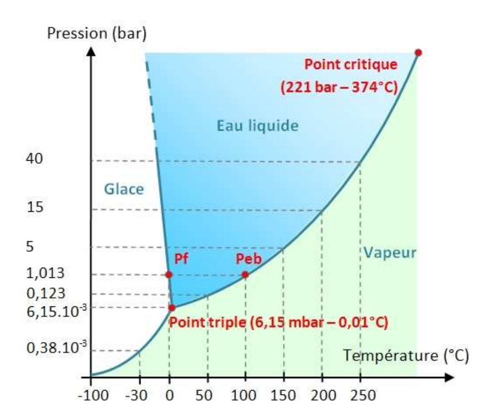
	ε_g(eV)	m_e^*/m	m_t^*/m
Si	1,12	1,13	0,55
Ge	0,67	0,55	0,29

Chapitre VIII Transitions de phase

1 Introduction

L'un des plus grands sujets de la physique statistique est l'étude des transitions de phases. On observe des phases thermodynamiquement stables, bien séparées selon les paramètres d'état (par exemple, T et p, mais on peut faire un diagramme à trois paramètres, pour un corps simple). L'existence de phases différentes a été établie en 1942 par Onsager sur le modèle d'Ising, qui décrit un système de fermions de spin 1/2. Toutefois, le mécanisme de condensation de Bose-Einstein, qui implique une transition entre un état condensé à basse température et un état normal à plus haute température, est antérieur à ces travaux.

Pour un système aussi simple que l'eau, qui existe sous forme gazeuse (vapeur), liquide ou solide (glace), il n'existe aucune démonstration de l'existence de phases différentes, ni donc de transitions entre ces phases. Pour illustrer la difficulté, on peut mentionner qu'il existe des chemins, quand on se déplace dans le diagramme de phase (p, T), qui joignent continûment sans transition brutale la phase liquide et la phase gazeuse ; il suffit de passer au-dessus du point critique, comme on le comprend sur le diagramme suivant :



La caractéristique d'une transition de phases, qui ressort de ces exemples, est donc l'existence de la discontinuité d'une quantité physique quand on varie un paramètre thermodynamique. Plus précisément, c'est le potentiel thermodynamique de l'ensemble d'équilibre dont on cherchera à caractériser une discontinuité, puisque toutes les autres quantités physiques en découlent.

Selon la terminologie inventée par Landau, on dit qu'il y a une transition du premier ordre, lorsque ce potentiel est discontinu, et du second ordre, lorsque une dérivée est discontinue.

Il existe des systèmes, pour lesquels il n'existe même aucune transition discontinue. On peut citer notamment les systèmes à une seule dimension à température non nulle. Pour décrire les changements de phases, les théoriciens utilisent alors le terme anglais de *cross-over*. Ces transitions douces sont également intéressantes mais ne présentent pas les mêmes caractéristiques et ne doivent pas être assimilées à des transitions de phases.

2 La condensation de Bose-Einstein

Certains phénomènes physiques qui défient les lois habituelles, comme les fontaines spontanées d'hélium He^{4+} ou la supraconductivité du mercure à $T < 4,2$ K, sont liés au mécanisme de condensation de Bose-Einstein, qu'on étudie maintenant.

a Potentiel chimique d'un système de bosons

La fonction f_{BE} définie en (34b) diverge quand $\varepsilon \to \mu$. Elle n'est définie que, pour $\varepsilon > \mu$, sinon $\langle n(\varepsilon\rangle < 0$ a une valeur non physique. On en déduit immédiatement que $\mu \leq \varepsilon_0$, où ε_0 est l'énergie minimale, qui apparaît dans les formules (37b) ou (37c).

De fait, on a souvent $\sup(\mu) = \varepsilon_0$ car le potentiel chimique ne possède aucune autre contrainte qui le borne. Le paramètre qui permet de varier le potentiel chimique est la température, et, généralement, $\mu(T)$ est une fonction décroissante, ce qui implique alors

$$\lim_{T\to 0} \mu(T) = \varepsilon_0 \ .$$

b Divergence du nombre de particules dans l'état fondamental

Quand $\mu \to \varepsilon_0$, le nombre de particules dans l'état fondamental $f_{\text{BE}}(\varepsilon_0)$ diverge tandis que les autres remplissages $f_{\text{BE}}(\varepsilon)$ pour $\varepsilon > \varepsilon_0$ restent petits.

Cela signifie que toutes les particules se condensent dans l'état fondamental, tandis que les autres niveaux se dépeuplent simultanément. C'est le mécanisme de condensation de Bose-Einstein.

c Mécanisme de condensation

Quand la température T devient très petite, de sorte que $k_{\text{B}}T \ll \varepsilon_1 - \varepsilon_0$, où ε_1 est l'énergie du premier état excité, alors $f_{\text{BE}}(\varepsilon_1) \sim 0$. De même, $f_{\text{BE}}(\varepsilon)$ pour toute $\varepsilon \geq \varepsilon_1$, et la somme $\int_{\varepsilon\geq\varepsilon_1} f_{\text{BE}}(\varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon$ converge et reste également négligeable.

À l'inverse, $f_{\text{BE}}(\varepsilon_0) \approx N$, ce qui permet de déterminer exactement μ. On peut, en particulier, faire un développement limité, pour estimer l'écart $\varepsilon_0 - \mu$:

$$\varepsilon_0 - \mu \sim \frac{k_{\text{B}}T}{N} \ .$$

d Comportement à haute température

α Comportement du potentiel chimique dans l'approximation continue

On suppose des bosons de spin nul pour simplifier la discussion. On montre qu'au dessus d'une certaine température, le nombre de particules vérifie :

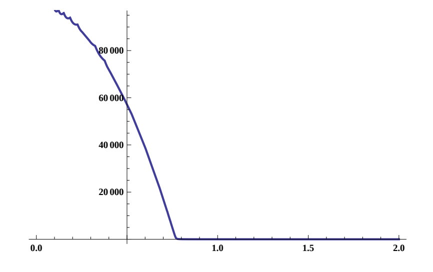
$$N \propto T^\alpha J_\alpha \quad \text{avec} \quad J_\alpha(\varphi) = \int_0^\infty \frac{x^\alpha}{e^x/\varphi - 1} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi^n}{n^\alpha} \ .$$

La valeur de α et le coefficient de proportionalité dépendent du modèle choisi. Par exemple, pour des bosons libres dans une boîte à trois dimensions, en utilisant les résultats sur la densité d'état et (17), on trouve $\alpha = 3/2$ et

$$N = \frac{V}{\Lambda^3} J_{3/2}(e^{\beta\mu}) \ .$$

β Étude graphique et température de Bose-Einstein

On trouve un comportement typique d'une transition du premier ordre. On représente l'exemple de l'oscillateur harmonique bidimensionnel sur la figure suivante, à laquelle on a joint le cas d'un simple cross-over, tiré de l'oscillateur harmonique unidimensionnel.



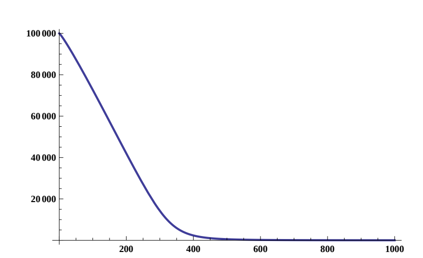


FIGURE 12 – Courbes du nombre d'occupation de l'état fondamental d'un système de bosons en fonction de la température. La première courbe concerne l'oscillateur harmonique bidimensionnel : on y distingue la transition à la température critique $T_c \approx$ 0,78 K, entre l'état normal et l'état condensé. La seconde courbe concerne l'oscillateur harmonique unidimensionnel : on y constate que le passage entre l'état normal et l'état condensé est doux, il ne s'agit pas d'une transition mais d'un cross-over.

La température critique de transition s'écrit

$$T_c \propto \frac{1/\alpha}{\zeta(\alpha)^{1/\alpha}} \quad \text{avec} \quad \zeta(\alpha) = J_\alpha(1) \ ,$$

où α a la valeur définie à la section précédente. Pour les bosons libres dans une boîte, on trouve

$$k_{\mathrm{B}} T_c = \frac{4\pi\hbar^2}{2m} \left(\frac{n}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \ .$$

e Comportement à basse température

α Fraction condensée et approximations

On sépare l'occupation du fondamental avec $\varepsilon_0 = 0$ dans la somme sur les états et on la note $N_0 \equiv \langle n_0 \rangle$. Il y a condensation lorsque $N_0 \propto N$, c'est-à-dire N_0 est une fraction macroscopique. Comme $\mu \simeq -k_\mathrm{B}T/N_0$, on pourra prendre $\mu = 0$ dans les équations avec une bonne approximation.

On peut enfin négliger les occupations des états excités par rapport à N_0 et les traiter dans l'approximation continue. On en déduit finalement

$$N_0(T) = N\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\alpha}\right) ,$$

où α a la valeur définie précédemment.

β Comportement thermodynamique en dessous de T_c

L'énergie moyenne pour $T \leq T_c$ vaut

$$U = \langle E \rangle \propto \left(\frac{T}{T_c}\right)^{\alpha+1} ,$$

où α est définie comme précédemment. Pour des bosons libres dans une boîte, on trouve

$$\langle E \rangle \simeq 0{,}77 N k_\mathrm{B} T_c \left(\frac{T}{T_c}\right)^{5/2} .$$

3 Exercices

a Gaz de bosons et condensation de Bose

Un gaz quantique constitué de N bosons sans interaction, ponctuels, de masse m et de spin $S = 0$, est contenu dans un cube d'arête L et de volume $V = L^3$. On note N_0 le nombre de bosons dans l'état fondamental ($\vec{p} = \vec{0}$) et N' le nombre de bosons dans les états excités ($\vec{p} \neq \vec{0}$). On suppose que : $\vec{p} = \frac{h}{L}\vec{n}$; $\vec{n} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$ et $(n_x, n_y, n_z) \in Z^3$.

On notera $\varepsilon(\vec{p}) = \|\vec{p}\|^2/(2m)$. On rappelle que $\Gamma(\frac{3}{2}) = \sqrt{\pi}/2$ et $\Gamma(\frac{5}{2}) = 3\sqrt{\pi}/4$ et on définit, pour tout $z \in [0, 1]$,

$$g_\nu(z) = \frac{1}{\Gamma(\nu)} \int_0^\infty \frac{u^{\nu-1}}{\frac{\mathrm{e}^u}{z} - 1} du = \sum_{n=1}^\infty \frac{z^n}{n^\nu} \ ; \quad g_{\frac{3}{2}}(1) = \zeta(\frac{3}{2}) \approx 2{,}612 \quad \text{et} \quad g_{\frac{5}{2}}(1) = \zeta(\frac{5}{2}) \approx 1{,}314 \ .$$

Préliminaires

i Rappeler l'expression du nombre moyen d'occupation $\langle n_{\vec{p}} \rangle$ de l'état $\vec{p}$ en fonction de $\varepsilon(\vec{p})$. En déduire que le potentiel chimique doit vérifier $\mu \leq 0$.

ii Exprimer N_0 et N' en fonction des $\langle n_{\vec{p}} \rangle$.

Calcul explicite de N'

iii On se place à la limite thermodynamique. Justifier la transformation :

$$\sum_{\vec{p}} \rightarrow \frac{V}{h^3} \int d^3p \ .$$

iv Dans cette limite, expliciter le calcul de N' sans l'effectuer. Montrer, en particulier, qu'il est licite de choisir la borne inférieure d'intégration $p = \| \vec{p} \| = 0$. *Ceci justifie a posteriori le traitement fait à part du niveau fondamental.*

v Donner l'expression de N' à l'aide de $g_{\frac{3}{2}}$, k_B, T et μ.

Condition de condensation

vi Étudier la variation de $g_{\frac{3}{2}}(z)$ dans son domaine de définition.

vii En déduire que N' est majoré par $N'_{\max}(V, \Lambda)$, où on explicitera la fonction $N'_{\max}$ en fonction de V et de la longueur d'onde thermique $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_\mathrm{B} T}}$.

viii Montrer qu'il se produit une transition quand $T \leq T_c$ et préciser T_c.

ix Pour $T > T_c$, montrer que $N' \approx N$ et $\mu < 0$.

Étude pour $T < T_c$

x Montrer que l'énergie moyenne du gaz de bosons est donnée par l'expression :

$$\langle E \rangle = \frac{3V k_\mathrm{B} T}{\Lambda^3} \zeta(\frac{5}{2}) \ .$$

L'exprimer en fonction de N, T et T_c.

xi Calculer la capacité calorifique à volume constant du gaz en fonction de N, T et T_c. Comparer ce résultat à la capacité calorifique d'un gaz classique.

Annexe A Probabilités

1 Combinatoire

La combinatoire est l'ensemble des méthodes qui permettent de dénombrer de manière efficace des ensembles lorsqu'il y a un grand nombre de possibilités et que l'énumération directe est si fastidieuse qu'elle devient impossible. Ces méthodes sont donc particulièrement utiles pour les méthodes probabilistes et statistiques. Elles permettent de déterminer le nombre total de possibilités et celui de certains types de configurations.

a Choix multiplicatifs

Le nombre de manière de choisir n objets pour chacun desquels on a q choix s'écrit :

$$q \times q \times \cdots \times q = q^n \ .$$

Si on a deux ensembles A et B ayant un nombre d'éléments Ω_A et Ω_B, le nombre de couples (a, b) de $A \cup B$ est $\Omega_A \times \Omega_B$. Cela sera utile pour la notion d'entropie.

b Factorielle

Le nombre de listes ordonnées de n objets numérotés (c'est aussi le nombre de permutations de ces n objets) s'écrit :

$$n! = n \times (n-1) \times \cdots \times 2 \times 1 \ .$$

Ce nombre croît extraordinairement vite avec n.

c Formule de Stirling

Elle est valable lorsque $n \gg 1$ mais donne des approximations remarquablement bonnes pour n petit également (le premier terme correctif dans la parenthèse est $1/12n$) :

$$n! \simeq \left(\frac{n}{e}\right)^n \sqrt{2\pi n} \left(1 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n}\right)\right) \ .$$

☞ Pour le logarithme, on utilisera souvent l'approximation suivante qui néglige les termes d'ordre $\ln n$:

$$\boxed{\ln n! \simeq n \ln n - n + \mathcal{O}(\ln n)}.$$

d Arrangements

Le nombre de *listes ordonnées* (ou arrangements) de k objets parmi n $(0 \leq k \leq n)$ s'écrit :

$$A_n^k = n \times (n-1) \times \cdots \times (n-k+1) = \frac{n!}{(n-k)!} \ .$$

e Combinaisons

Le nombre de *listes non ordonnées* (ou combinaisons) de k objets parmi n ($0 \leq k \leq n$) s'écrit :

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!} \ .$$

Une autre manière de voir les choses est de dire qu'on ne distingue pas les objets qui sont tirés. Ce sera le plus souvent le cas en physique.

f Coefficients binomiaux

Quelques relations utiles :

$$\sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} = 2^n \ ; \qquad \binom{n}{k} = \binom{n}{n-k} \ ; \qquad \binom{n}{k} = \frac{n}{k}\binom{n-1}{k-1} \ .$$

Pour les coefficients binomiaux, on suppose $n, k \gg 1$ et $n-k \gg 1$, on pose $k = nx$ si bien que $0 < x < 1$. Alors, on peut écrire :

$$\ln \binom{n}{k} \simeq n \left[-x \ln x - (1-x)\ln(1-x)\right] \ .$$

Une autre formule utile : si on imagine que $n \gg 1$ mais k est fixé, on peut écrire

$$\binom{n}{k} \simeq \frac{n^k}{k!}\left[1 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=0}^{k-1} i\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right] = \frac{n^k}{k!}\left[1 - \frac{1}{n}\left(\sum_{i=0}^{k-1} i\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right)\right] \simeq \frac{n^k}{k!} \ ,$$

quand $k \ll \sqrt{n}$, en utilisant $\sum_{i=0}^{k-1} i = k(k-1)/2$.

On rappelle la formule du binôme :

$$(p+q)^n = (p+q) \times (p+q) \times \cdots \times (p+q) = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} p^k q^{n-k} \ .$$

2 Quelques rappels sur les probabilités et les distributions

a Définitions

α Issue

Soit une expérience. Son résultat est dit aléatoire s'il y a plusieurs résultats possibles. Chaque réalisation, que l'on notera i, est appelée une *issue* et on lui attribue une probabilité P_i.

Les probabilités vérifient, par définition, les deux propriétés suivantes :

$$0 \leq P_i \leq 1, \ \forall \ i \qquad \text{et} \qquad \sum_i P_i = 1 \, .$$

β Évènement

On appelle évènement un ensemble de résultats. Par exemple, si on lance un dé à six faces numérotées de 1 à 6, l'évènement "le résultat est pair" correspond à l'ensemble des réalisations $i = 2$, $i = 4$, $i = 6$. Une issue est également appelée évènement élémentaire.

Un événement est dit *impossible* si sa probabilité est nulle, *certain* si sa probabilité est 1.

Soit un évènement A, on associe à cet événement sa *probabilité de réalisation* P_A définie par la somme des probabilités P_i des issues favorables à la réalisation de A,

$$P_A = \sum_{i \text{ favorable à } A} P_i \ ;$$

« *la probabilité d'un événement est la somme des probabilités des issues favorables.* »

Si chaque issue est équiprobable, on trouve

$$P_i = \frac{1}{N} \qquad \text{et} \qquad P_A = \frac{N_A}{N} \ ,$$

où N_A est le nombre d'issues favorables à A et N le nombre total de réalisation.

γ Probabilités composées

Dans l'espace des évènements possibles $\mathcal{E}$, on peut également définir des évènements composés qui correspondent à un sous-ensemble de $\mathcal{E}$. Un exemple très simple est celui d'un jeu de dés : les évènements élémentaires correspondent à chacune des faces possibles tandis que l'évènement "un chiffre pair est sorti" est un évènement composé. La théorie des ensembles et ses notations sont très utiles pour les probabilités. L'évènement "A et B" se note $A \cap B$, "A ou B" se note $A \cup B$. On trouve le résultat fondamental suivant :

$$\boxed{P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)} . \qquad \text{(A 1)}$$

Le cas où $P(A \cap B) = 0$ correspond à la situation où les événements A et B sont **incompatibles** :

$$\boxed{P(A \cup B) = P(A) + P(B) \quad \Longleftrightarrow \quad (A \text{ et } B \text{ incompatibles})} .$$

δ Probabilités conditionnelles

On peut considérer des évènements tels qu'ils soient conditionnés par d'autres évènements : quelle est la probabilité d'avoir A sachant que B s'est produit ? On note $A|B$ ("A si B") cet évènement (attention : $A|B \neq B|A$). En revenant à la définition des probabilités, on trouve la loi de composition :

$$\boxed{P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}} .$$

☞ On en déduit pour les évènements composés :

$$P(A \cap B) = P(B)P(A|B) = P(A)P(B|A) \ .$$

La dernière égalité correspond à la formule de Bayes :

$$P(B|A) = \frac{P(B)}{P(A)} P(A|B) \ .$$

ϵ Indépendance des évènements

Il se peut que la probabilité de A ne dépende pas de la réalisation de B. On dit alors que les événements A et B sont *indépendants*. Dans ce cas, on a :

$$P(A \cap B) = P(A)P(B) \qquad (A \text{ et } B \text{ indépendants}) \ . \tag{A 2}$$

Dans ce cas, $P(A|B) = P(A)$, et donc $P(B|A) = P(B)$. Il n'est pas toujours facile de savoir a priori si deux événements sont indépendants. Pour trancher, on peut éventuellement calculer séparément $P(A \cap B)$ et $P(A)P(B)$, et les comparer.

Pour résumer les différents cas, il est utile d'un point de vue mnémotechnique d'utiliser une représentation en termes d'ensembles, qui est reproduite à la figure A 1.

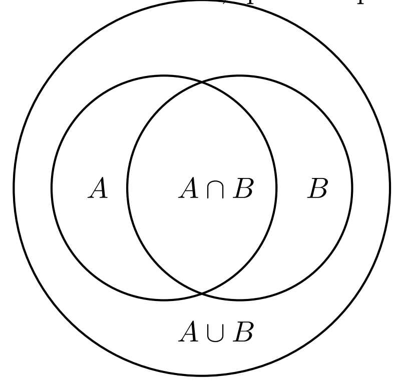


Figure A 1 – Représentation d'ensembles d'évènements.

☞ Attention : B peut être indépendant de A et C sans que A et C soient indépendants entre eux.

b Lois de probabilités

Souvent, on n'a pas accès directement à une description simple des évènements, mais on effectue des mesures dont le résultat dépend de l'évènement qui s'est produit. On parle de *variable aléatoire*. Ces variables peuvent prendre des valeurs discrètes ou continues.

α Lois de probabilités discrètes

Soit X une variable pouvant prendre un nombre de valeurs discrètes (i.e. on peut les mettre en bijection avec $\mathbb{N}$), $x_1, \cdots, x_k, \cdots$, ayant comme probabilités, respectivement, $P_1, \cdots, P_k, \cdots$, et telles que $P_1 + \cdots + P_k + \cdots = 1$.

▶ **Exemple** : Soit X la variable aléatoire correspondant au nombre de garçons dans les familles de 3 enfants. Les valeurs (discrètes) pouvant être prises par X sont $x_0 = 0, x_1 = 1, x_2 = 2$ ou $x_3 = 3$. Le nombre total d'issues associées à cette variable aléatoire est $8 = 2^3$ (deux possibilités pour la première naissance, deux pour la seconde et deux pour la troisième ; symboliquement GGG, GFF, FGF, FFG, GGF, GFG, FGG, FFF). En supposant égale la probabilité de naissance des garçons et des filles, les valeurs de la distribution de probabilité sont :

$$P_0 = \frac{1}{8} \ , \quad P_1 = \frac{3}{8} \ , \quad P_2 = \frac{3}{8} \ , \quad P_3 = \frac{1}{8} \ .$$

β Lois de probabilité continues – Densité de probabilité

On rencontre également fréquemment le cas où la variable X peut prendre ses valeurs sur un ensemble continu I. On parle alors de variable aléatoire continue.

Par exemple, la vitesse d'une particule selon un axe v_x. Pour un évènement donné, la variable aléatoire X va prendre une valeur x avec une probabilité qu'on appelle *loi de probabilité*. On parle également de *densité de probabilité*, de *distribution statistique* ou plus simplement de *distribution*. C'est une fonction de la variable x. La loi de probabilité est obtenue comme la probabilité de l'union de tous les évènements qui donnent la valeur x. Dans le cas discret où X peut prendre les valeurs x_n, on la note $P(x_n)$ pour "la probabilité d'obtenir x_n". On a bien sûr $\sum_n P(x_n) = 1$. Lorsque la variable aléatoire X est continue, elle prend typiquement des valeurs dans un intervalle $[a, b]$ (les bornes pouvant être $\pm\infty$). Si on s'intéresse à la probabilité que la variable aléatoire tombe dans l'intervalle élémentaire entre x et $x+dx$, on introduit la *densité de probabilité* $\mathcal{P}(x)$ telle que :

$$\boxed{P(x \leq X \leq x + dx) = \mathcal{P}(x)dx} \; .$$

La fonction $\mathcal{P}(x)$ est toujours positive. La densité de probabilité est normée :

$$\int_a^b \mathcal{P}(x)dx = 1 \; .$$

On a également la relation :

$$\mathcal{P}(x) = \frac{d}{dx} P(a \leq X \leq x) \; .$$

En physique, on utilise également le mot *distribution* pour $\mathcal{P}(x)$ et elle aura la dimension de l'inverse de celle de x.

▶ **Exemple** : A titre d'exemple, considérons une variable aléatoire continue X qui ne prend de valeur que dans l'intervalle $[0, 4]$, et soit $\mathcal{P}(x) = a\,x + 1/2$ sa densité de probabilité, où a est une constante. On demande de calculer la probabilité que X prenne une valeur comprise entre 1 et 2.

γ Fonction de répartition

C'est la fonction associée à la variable aléatoire X et notée F_X, telle que $F_X(x) = P(X \leq x)$. Sauf subtilité mathématique, c'est la primitive de la densité de probabilité associée telle que

$$F_X(x) = \int_{-\infty}^{x} \mathcal{P}(y)dy \; .$$

On a immédiatement quelques propriétés :

- F_X est une fonction croissante ;
- $0 \leq F_X(x) \leq 1$.

Si X est discrète, la fonction de répartition sera en escaliers. En pratique, il est parfois plus facile de calculer $F_X(x)$ et de la dériver pour obtenir la densité de probabilité.

δ Valeur la plus probable, moyenne, variance

La *valeur la plus probable* x^* maximise la loi de probabilité $P(x)$ ou la densité $\mathcal{P}(x)$. Il peut y en avoir plusieurs. La *moyenne* d'une variable aléatoire discrète s'écrit naturellement :

$$\langle x \rangle = \sum_n x_n P(x_n)$$

et en version continue

$$\langle x \rangle = \int_a^b x \mathcal{P}(x) dx \ .$$

On peut aussi prendre la valeur moyenne d'une fonction $f(x)$ qui se calcule selon :

$$\langle f \rangle = \int_a^b f(x) \mathcal{P}(x) dx \ ,$$

et vérifier sans peine la linéarité de cette opération :

$$\langle \lambda f + \mu g \rangle = \lambda \langle f \rangle + \mu \langle g \rangle \ .$$

Par exemple, la *variance* σ_X^2 est définie par :

$$\boxed{\sigma_X^2 = \left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2} \ .$$

Cette quantité caractérise l'écart à la moyenne : σ_X, qui a la même dimension que x, est appelé *écart type*. La variance, parfois appelé aussi *écart quadratique moyen*, est le carré de l'écart type. En statistique, on parle de *dispersion* des résultats autour de la valeur moyenne. En physique, l'écart type caractérise les *fluctuations* de la grandeur étudiée.
☞ Attention : il peut arriver que la variance soit infinie, comme pour la loi de Cauchy $\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{1+x^2}$ définie sur $[-\infty, +\infty]$.

c Moments d'une loi de probabilité

On peut définir, de façon analogue, un moment d'ordre n, qu'on notera μ_n, de la loi de probabilité continue $\mathcal{P}$ est le nombre, lorsqu'il existe, définie par la relation :

$$\mu_n \equiv \int_{\mathbb{R}} x^n \mathcal{P}(x)\, dx \equiv \langle x^n \rangle_{\mathcal{P}} \ ,$$

où la dernière expression se lit "moyenne de x^n avec la loi P". Ainsi :

- le moment d'ordre 0 vaut 1 par la propriété de normalisation et n'apporte pas d'information ;
- le moment d'ordre 1 se confond avec *la moyenne* de la variable aléatoire x de la loi P :

$$\langle x \rangle_P = \mu_1 \ ;$$

- le moment d'ordre 2 est associé à la *variance*, qui peut s'écrire définie par la relation :

$$\sigma_X = \mu_2 - {\mu_1}^2 \ .$$

Les moments d'une loi de probabilité discrète sont définis par les relations :

$$\mu_n \equiv \sum_m x_m^n P_m \ .$$

d Transformations sur les lois de probabilité

α Changement de variable

Supposons que Y soit une variable aléatoire, fonction de la variable aléatoire X qu'on notera $y = f(x)$. Connaissant la loi de probabilité $\mathcal{P}_X(x)$ pour X, on cherche à déterminer celle de Y notée $\mathcal{P}_Y(y)$. Lorsque y est une fonction croissante de x, on montre la relation $\mathcal{P}_Y(y) = \mathcal{P}_X(x)/f'(x)$ dans laquelle il faut remplacer x par $f^{-1}(y)$. On la mémorise souvent sous la forme :

$$\mathcal{P}_Y(y)dy = \mathcal{P}_X(x)dx \ .$$

Il faut bien noter que la valeur de x dans le membre de droite est $x = f^{-1}(y)$.
N.B. : dans le cas général (pas souvent utile en pratique), on a :

$$\mathcal{P}_Y(y) = \sum_{x_i/y=f(x_i)} \frac{1}{|f'(x_i)|}\mathcal{P}_X(x_i) \ .$$

β Loi de probabilité jointe à plusieurs variables

Lorsqu'on s'intéresse à plusieurs variables aléatoires (on les prendra continues, les définitions dans le cas discret étant similaires), on peut introduire la *loi de probabilité jointe* à ces variables. Pour deux variables aléatoires X et Y, on a la densité de probabilité jointe à XY :

$$P(x \leq X \leq x + dx \text{ et } y \leq Y \leq y + dy) = \mathcal{P}_{XY}(x,y)dxdy \ ,$$

avec

$$\int_{x_a}^{x_b}\int_{y_a}^{y_b} \mathcal{P}_{XY}(x,y)dxdy = 1 \ .$$

On peut définir une *loi marginale*, qui est la densité de probabilité d'avoir $X = x$, indépendamment de la valeur de Y. On intègre donc sur toutes les valeurs possibles que peut prendre la variable Y :

$$\mathcal{P}_X(x) = \int_{y_a}^{y_b} \mathcal{P}_{XY}(x,y)dy \ .$$

Par exemple, pour calculer la valeur moyenne de x, on a :

$$\langle x \rangle = \int_{x_a}^{x_b}\int_{y_a}^{y_b} x\mathcal{P}_{XY}(x,y)dxdy = \int_{x_a}^{x_b} x\mathcal{P}_X(x)dx \ .$$

Un résultat similaire existe pour les écarts types σ_X et σ_Y. On a également pour une somme de variables aléatoires :

$$\langle x + y \rangle = \langle x \rangle + \langle y \rangle \ .$$

On peut définir l'*indépendance* d'une variable par rapport à une autre selon :

$$\mathcal{P}_{XY}(x,y) = \mathcal{P}_X(x)\mathcal{P}_Y(y) \ ,$$

ce qui entraîne $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$. On peut généraliser cela au cas de N variables aléatoires.

γ Corrélations

Deux variables aléatoires X et Y sont corrélées si leur *coefficient de corrélation*

$$C_{XY} = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{\sigma_X \sigma_Y} \neq 0 \ ,$$

où, par définition, $\langle xy \rangle = \int_{x_a}^{x_b} \int_{y_a}^{y_b} xy \mathcal{P}_{XY}(x,y) dxdy$. On remarquera que deux variables indépendantes sont décorrélées (le coefficient de corrélation est nul) puisque $\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle$; ceci est intuitif et justifie l'expression du numérateur (on notera également que $\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle = \langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle$). Attention, la réciproque est fausse. Le dénominateur est choisi pour que le coefficient de corrélation soit compris entre -1 et 1 (il peut en effet être négatif, on parle d'anti-corrélation). Ce résultat découle de l'inégalité de Schwartz $| \langle (x - \langle x \rangle)(y - \langle y \rangle) \rangle | \leq \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle \langle (y - \langle y \rangle)^2 \rangle}$. En physique, on utilise souvent la dénomination "les corrélations" pour désigner ce type de quantité et on ne met pas toujours le dénominateur. On parle par exemple des "corrélations de densité" pour la quantité $\langle n(\vec{r}) n(\vec{r}\,') \rangle - \langle n(\vec{r}) \rangle \langle n(\vec{r}\,') \rangle$ qui sont utiles pour caractériser la structure du fluide ou du solide.

e Variance d'une somme de variables aléatoires indépendantes

On sait déjà que $\langle x + y \rangle = \langle x \rangle + \langle y \rangle$. On calcule $(\sigma_{X+Y})^2$:

$$\begin{aligned} (\sigma_{X+Y})^2 &= \left\langle (x+y)^2 \right\rangle - \langle x + y \rangle^2 \\ &= \left\langle x^2 \right\rangle + \left\langle y^2 \right\rangle + 2 \langle xy \rangle - [\langle x \rangle^2 + \langle y \rangle^2 + 2 \langle x \rangle \langle y \rangle] \\ &= \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 + 2[\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle] \ , \end{aligned}$$

d'où on tire que, *si les variables X et Y sont indépendantes*,

$$(\sigma_{X+Y})^2 = \sigma_X^2 + \sigma_Y^2 \ ,$$

et par récurrence pour une somme $\Sigma = \sum_{i=1}^{N} X_i$ de N variables aléatoires X_i indépendantes (autrement dit $\mathcal{P}(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \mathcal{P}_1(x_1)\mathcal{P}_2(x_2)\ldots\mathcal{P}_N(x_N)$). La valeur moyenne vaut $\langle S \rangle = \sum_{i=1}^{N} \langle x_i \rangle$ et la variance :

$${\sigma_\Sigma}^2 = \sum_{i=1}^{N} {\sigma_{X_i}}^2 .$$

f Loi des grands nombres et théorème de la limite centrale

On considère que les X_i *indépendantes* ont toutes même valeur moyenne $\langle x \rangle$ et même variance σ_X^2 et que celles-ci sont finies (on peut imaginer par exemple pour simplifier que toutes les X_i suivent la même loi de probabilité), on a d'après le résultat précédent :

$$\langle S \rangle = N \langle x \rangle \ \text{ et } {\sigma_\Sigma}^2 = N \sigma_X^2 \ ,$$

où $\Sigma = \sum_{i=1}^{N} X_i$ est la somme des variables. Sa variance vaut, en valeur relative

$$\frac{\sigma_\Sigma}{\langle S \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\sigma_X}{\langle x \rangle} \ .$$

Cette remarque est très importante pour les expériences : supposons qu'on mesure une grandeur X qui fluctue un peu en raison d'un processus aléatoire (par exemple une source de bruit) et que les mesures sont indépendantes. Alors, plus on fait de mesures, plus on améliore la *barre d'erreur* ou encore *l'incertitude* relative sur la détermination de la valeur moyenne de X.

Le *théorème de la limite centrale* va plus loin en déterminant vers quelle loi de probabilité converge la distribution de Σ. On introduit la variable aléatoire

$$Y = \frac{\Sigma - N\langle x\rangle}{\sqrt{N}\sigma_X} \ ;$$

alors, selon ce théorème, dans la limite $N \to \infty$, la distribution de la variable Y est une gaussienne centrée sur 0 et de variance unité : $\mathcal{P}_Y(y) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-y^2/2}$. On peut également écrire :

$$\mathcal{P}_\Sigma(S) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi N\sigma_X^2}}\mathrm{e}^{-\frac{(S-N\langle x\rangle)^2}{2N\sigma_X^2}} \ .$$

Dès qu'on échantillonne un ensemble de variables aléatoires indépendantes qui sont gouvernées par la même loi, la valeur moyenne obtenue sera aura une loi qui tend (assez vite en général) vers une gaussienne. C'est la raison pour laquelle les distributions statistiques expérimentalement observées sont très souvent gaussiennes. En mathématiques également, de nombreux processus convergent vers la distribution gaussienne.

Un exemple de loi de probabilité à laquelle on ne peut pas appliquer ce théorème est la loi de Cauchy évoquée plus haut. Ces situations sont détaillées dans les exemples qui suivent.

3 Exemples importants de distributions statistiques

a La loi binomiale

Si un évènement a une probabilité p de se produire (et donc $1-p$ qu'il ne se produise pas), après n épreuves, on a la probabilité

$$P_n(k) = \binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k}$$

que l'évènement se soit produit k fois. Le facteur $\binom{n}{k}$ tient compte du fait qu'on ne s'intéresse pas à l'ordre dans lequel les évènements se sont produits. C'est la loi binomiale. On voit qu'elle est bien normalisée

$$\sum_{k=0}^{n} P_n(k) = (p + 1 - p)^n = 1 \ ,$$

d'après le développement du binôme éponyme. Pour calculer sa valeur moyenne et son écart type, on peut utiliser les relations sur les coefficients binomiaux. On note également $q = 1 - p$ pour alléger les notations. Par définition,

$$\langle k\rangle = \sum_{k=0}^{n} kP_n(k) = \sum_{k=1}^{n} k\binom{n}{k} p^k q^{n-k} = \sum_{k=1}^{n} n\binom{n-1}{k-1} p^k q^{n-k} = np\sum_{k'=0}^{n-1}\binom{n-1}{k'} p^{k'} q^{n-1-k'} = np \ .$$

Une autre manière, plus astucieuse, est d'introduire une fonction

$$f(x) = (px+q)^n = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} x^k p^k q^{n-k} \ ,$$

pour laquelle on a $f(1) = 1$. On remarque alors que la moyenne est reliée à la dérivée première :

$$\langle k \rangle = \sum_{k=1}^{n} \binom{n}{k} k p^k q^{n-k} = f'(x=1) = np(p \times 1 + q)^{n-1} = np \ .$$

On s'intéresse maintenant à l'écart type. On devine qu'il faut calculer la dérivée seconde :

$$f''(x=1) = \sum_{k=0}^{n} \binom{n}{k} k(k-1) p^k q^{n-k} = \left\langle k^2 \right\rangle - \langle k \rangle = n(n-1)p^2 \ ,$$

d'où on tire

$$\sigma^2 = \left\langle k^2 \right\rangle - \langle k \rangle^2 = n(n-1)p^2 + np - (np)^2 = np(1-p) \ .$$

b Distribution normale ou Gaussienne

Cette loi est la principale loi à connaître car elle intervient comme limite de nombreuses autres lois et se retrouve par conséquent dans de nombreux domaines de la physique et des statistiques. Elle s'écrit en fonction d'une variable aléatoire continue $x \in [-\infty, \infty]$ sous la forme :

$$\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi b}} \exp\left\{ -\frac{(x-a)^2}{2b} \right\} \ .$$

On vérifiera que $\mathcal{P}$ est bien normalisée. La nouvelle variable aléatoire Z définie à partir de X par la définition :

$$Z \equiv \frac{X - \mu}{\sigma}$$

est associée à la distribution normale, dite centrée réduite, définie par la relation :

$$\mathcal{P}(z) \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \mathrm{e}^{-z^2/2} \ ,$$

que l'on a représentée sur la figure A 2.

À l'aide des intégrales gaussiennes (voir annexe B), on trouve que :

$$\langle x \rangle = a, \quad \sigma^2 = b \ ,$$

si bien qu'il est utile de la retenir sous la forme

$$\boxed{\mathcal{P}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left\{ -\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{2\sigma^2} \right\}} \ .$$

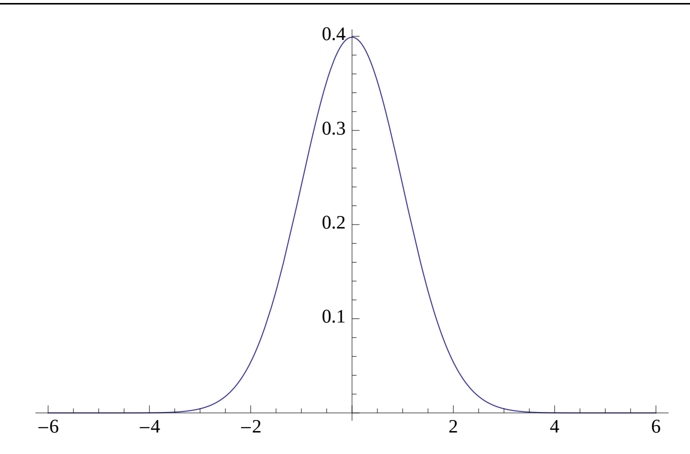


FIGURE A 2 – Loi de distribution normale.

Un calcul numérique permet de montrer que $P(-1 \leq z \leq 1) \simeq 68{,}27\%$ et que $P(-3 \leq z \leq 3) \simeq 99{,}73\%$. Les valeurs un tant soit peu écartées de l'origine sont donc hautement improbables dans le cas de la loi normale.

c La gaussienne comme une limite de la loi binomiale

On s'intéresse au comportement de la loi binomiale dans la limite d'un grand nombre de réalisations n lorsque p est fixée. On va montrer que la loi est alors très proche d'une gaussienne. On suppose que $n \gg 1$ et que $\langle k \rangle = np \gg 1$ et on cherche le maximum du logarithme de la distribution $\ln P(k)$. Ce résultat peut également être trouvé en considérant k comme une somme de n variables aléatoires indépendantes x_i qui valent 1 si l'évènement est réalisé avec p et 0 sinon. On a $k = \sum_{i=1}^{n} x_i$. On trouve $\langle x_i \rangle = p \times 1 + (1-p) \times 0$ et $\sigma_X^2 = p(1-p)$. D'après la loi des grands nombres et le théorème de la limite centrale, la loi binomiale doit bien tendre vers une gaussienne de moyenne np et de variance $np(1-p)$.

d La loi de Poisson

C'est une loi paramétrée par un réel $\lambda > 0$ telle que la probabilité d'avoir l'entier $k \geq 0$ suive la loi

$$P(k) = \frac{\lambda^k}{k!} \mathrm{e}^{-\lambda} \ .$$

On voit qu'elle est bien normalisée :

$$\sum_{k=0}^{\infty} P(k) = \mathrm{e}^{-\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} = \mathrm{e}^{-\lambda} \mathrm{e}^{\lambda} = 1 \ .$$

Si $\lambda < 1$, la probabilité est maximum pour $k = 0$ puis décroît rapidement avec k. Sinon, la loi passe par un maximum pour un certain k^* (voir ci-après le lien avec la gaussienne). Le calcul montre que sa moyenne est égale à sa variance et vaut

$$\langle k \rangle = \sigma^2 = \lambda \ .$$

Cette loi intervient pour décrire les évènements rares et qui se produisent de façon indépendante.

e La loi de Poisson comme une limite de la loi binomiale

On va voir que la loi binomiale, dans la limite où $n \gg 1$ mais np fixé (et donc $p \to 0$, "évènement rare"), tend vers une loi de Poisson. Écrivons pour k fixé :

$$\begin{aligned}
\binom{n}{k} p^k (1-p)^{n-k} &= \frac{n(n-1)\cdots(n-k+1)}{k!} p^k (1-p)^{n-k} \\
&= \frac{(pn)^k}{k!} \frac{n(n-1)\cdots(n-k+1)}{n^k} (1-p)^{-k} \mathrm{e}^{n\ln(1-p)} \\
&\simeq \frac{(pn)^k}{k!} 1(1-\frac{1}{n})\cdots(1-\frac{k+1}{n}) \times 1 \times \mathrm{e}^{n(-p-p^2/2)} \\
&\simeq \frac{(pn)^k}{k!} \mathrm{e}^{-np} \ .
\end{aligned}$$

Le comportement est donc très proche d'une loi de Poisson de paramètre $\lambda = np = \langle k \rangle$ (nombre fixé). On remarque d'ailleurs que dans la limite considérée, la variance de la loi binomiale $\sigma^2 = np(1-p) \simeq np = \lambda$ qui est bien le résultat sur la loi de Poisson. Là encore, c'est une loi un peu plus simple que la loi binomiale.

f La gaussienne comme limite de la loi de Poisson

On peut voir que dans la limite où $\lambda \gg 1$ (et on considérera donc k comme une variable continue), la loi de Poisson ressemble elle aussi à une gaussienne. Pour cela, on procède comme pour la loi binomiale en utilisant la formule de Stirling :

$$\ln P(k) \simeq k \ln \lambda - \lambda - k \ln k + k \ .$$

On trouve que le maximum est atteint pour $k = \lambda$ et la dérivée seconde donne un facteur $-1/\lambda$ si bien que dans cette limite :

$$\mathcal{P}(k) \simeq \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda}} \exp\left\{ -\frac{(k-\lambda)^2}{2\lambda} \right\} \ ,$$

c'est-à-dire une gaussienne avec les mêmes valeur moyenne et variance que la loi de Poisson.

Annexe B Intégrales gaussiennes

Elles interviennent très souvent en physique, particulièrement en physique statistique comme on va le voir. Les relations dont dérivent les autres sont :

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-a(x-b)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}} , \qquad \text{et} \qquad \boxed{\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-(x-\langle x \rangle)^2/2\sigma^2} dx = \sqrt{2\pi\sigma^2}} .$$

On donne également le résultat sur les intégrales du type :

$$I_m(a) = \int_0^{+\infty} x^m \mathrm{e}^{-ax^2} dx \ .$$

Par dérivation par rapport à a et intégration par partie, on a $I_{m+2}(a) = \frac{m+1}{2a} I_m(a)$. On distingue les résultats sur les cas pair et impair. On n'aura besoin que des premiers termes :

$$I_0(a) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} , \quad I_2(a) = \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} , \quad I_4(a) = \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} ,$$

$$I_1(a) = \frac{1}{2a} , \quad I_3(a) = \frac{1}{2a^2} , \quad I_5(a) = \frac{1}{a^3}a \ .$$

Annexe C Volume d'une hyperboule et fonction gamma

On cherche à calculer $V_D(R)$, le volume de l'hyperboule de rayon R dans un espace de dimension D. Par homogénéité, on doit avoir $V_D(R) = C_D R^D$ où C_D est une constante numérique que l'on cherche à déterminer et qui dépend de la dimension D. On utilise l'astuce suivante [1] : on calcule de deux manières l'intégrale

$$I_D = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_D \; e^{-({x_1}^2+\ldots+x_D^2)}$$

La première manière, c'est de voir que $e^{-({x_1}^2+\ldots+x_D^2)} = \prod_{j=1}^{D} \mathrm{e}^{-x_j^2}$ et donc que

$$I_D = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx \mathrm{e}^{-x^2} \right)^D = (\sqrt{\pi})^D \ .$$

La deuxième manière est de remarquer que, en passant en coordonnée sphérique à D dimensions avec le rayon $r^2 = x_1^2 + \ldots + x_D^2$, on peut écrire

$$I_D = \int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-r^2} S_D(r) dr \ ,$$

avec $S_D(r)$ la surface de l'hyperboule de rayon r. Comme $S_D(r) = \dfrac{dV_D(r)}{dr} = D\, C_D\, r^{D-1}$, on peut écrire

$$I_D = D\, C_D \int_0^{\infty} r^{D-1} \mathrm{e}^{-r^2} dr \ .$$

On fait alors le changement de variable $u = r^2$ $(du = 2r dr)$ pour avoir

$$I_D = \frac{D}{2} C_D \int_0^{\infty} u^{\frac{D}{2}-1} \mathrm{e}^{-u} du \ .$$

L'intégrale restante est la définition de la fonction $\Gamma(x = D/2)$. En effet, on définit la fonction gamma par

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} u^{x-1} \mathrm{e}^{-u} du \ .$$

En intégrant par partie $\Gamma(x)$, on montre la relation fondamentale (généralisation de la factorielle)

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x) \ .$$

1. Qui en fait vient de l'isotropie de l'intégrale choisie et de la factorisation de l'exponentielle.

Pour un entier n, on a en particulier $\Gamma(n+1) = n!$ ce qui donne ici :

$$I_D = C_D \frac{D}{2} \Gamma\left(\frac{D}{2}\right) = C_D \Gamma\left(\frac{D}{2}+1\right) = \pi^{D/2}$$

On obtient finalement :

$$\boxed{V_D(R) = \frac{\pi^{D/2}}{\Gamma\left(\frac{D}{2}+1\right)} R^D}\,.$$

Vérifions qu'on retrouve bien la longueur d'une ligne, la surface du disque et le volume de la sphère pour $D = 1, 2, 3$. Pour cela, on a besoin de savoir que $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ (en refaisant le changement de variable inverse à toute à l'heure, $r = \sqrt{u}$, on se ramène à une intégrale gaussienne bien connue).

- Pour $D = 1$, on a $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ qui donne $V_1(R) = 2R$. C'est bien la longueur d'une ligne de rayon R.
- Pour $D = 2$, on utilise $\Gamma(1) = 1! = 1$ et on retrouve bien la surface du disque $V_2(R) = \pi R^2$.
- Pour la sphère, avec $\Gamma(5/2) = \frac{3}{2}\Gamma(3/2) = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$, on a bien $V_3(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$.
- On peut calculer également le volume de la boule de dimension 4, on trouve $V_4(R) = \frac{\pi^2}{2} R^4$.

Enfin, à l'instar de la factorielle, on a pour les x grands la formule de Stirling suivante :

$$\Gamma(x+1) \simeq \left(\frac{x}{e}\right)^x \sqrt{2\pi x}\,.$$

Annexe D Multiplicateurs de Lagrange

Considérons une fonction f de n variables indépendantes : $f(x_1, \cdots, x_n)$. Sa différentielle au point $x \equiv (x_1, \cdots, x_n)$ s'écrit

$$df = \frac{\partial f}{\partial x_1}\, dx_1 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n}\, dx_n \ .$$

Une condition nécessaire pour que la fonction f possède un extremum (maximum ou minimum) au point x est que $df = 0$, soit :

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = \cdots = \frac{\partial f}{\partial x_n} = 0 \ . \tag{A 3}$$

Supposons maintenant qu'il existe une contrainte entre les variables $x_1, \cdots, x_n$; autrement dit, il existe une certaine relation fonctionnelle

$$g(x_1, \cdots, x_n) = 0$$

entre ces variables. Cette relation montre qu'une des variables, disons x_n dépend des $n-1$ autres. Il n'y a donc plus n variables indépendantes, mais seulement $n-1$. Ainsi, les conditions d'extrémalisation données par (A 3) ne sont pas valables en présence d'une contrainte.

Une première solution consiste, lorsque cela est possible, à exprimer une des variables en fonctions des $n-1$ autres, à substituer son expression dans f, puis à écrire les conditions d'extrémalisation (A 3) sur les $n-1$ variables restantes.

► **Exemple** : Soit à déterminer le rectangle d'aire maximale pour un périmètre donné. Avec des notations évidentes, on a $L(x,y) = 2(x+y)$ et $S(x,y) = xy$. En éliminant y entre ces 2 équations, on obtient $S(x) = x(L/2 - x)$, x étant maintenant une variable non contrainte. La condition $S_x = 0$ conduit à la relation $L/2 - 2x = 0$, et donc à la solution $x = y = L/4$, c'est-à-dire, à un carré.

Un autre procédé plus général a été proposé par Lagrange. L'idée consiste à absorber la contrainte dans la définition d'une nouvelle fonction. Soit en effet la fonction $f \pm \lambda g$, où λ est un paramètre appelé *multiplicateur de Lagrange*. Il s'agit d'une fonction des n variables indépendantes $(x_1, \cdots, x_n)$ puisqu'aucune contrainte extérieure ne s'applique désormais sur les variables. On peut donc écrire directement :

$$d(f \pm \lambda\, g) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial f}{\partial x_i} \pm \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0, \quad i = 1, \cdots, n \ .$$

Ces n équations et la contrainte $g = 0$ déterminent donc les $n+1$ inconnues $x_1, \cdots, x_n, \lambda$.

► **Exemple** : Reprenons l'exemple précédent. On a $f(x,y) = xy$ et $g(x,y) = L - 2(x + y) = 0$. L'extremum de f est déterminé par les 2 relations $f_x + \lambda\, g_x = 0$ et $f_y + \lambda\, g_y = 0$, soit $y - 2\lambda = x - 2\,\lambda = 0$, qui conduit bien à la solution $x = y$.

> **Théorème :** *Soient f et g deux fonctions $\mathcal{C}^1$ définies sur $\mathbb{R}^n$. On suppose en outre qu'il existe i tel que $\partial g/\partial x_i \neq 0$.*
> *Un extremum (maximum ou minimum) de la fonction f soumise à la contrainte $g(x_1, \cdots, x_n) = 0$ est déterminé (s'il existe) par les $n+1$ équations :*
>
> $$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x_i} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x_i} = 0\,, \quad i = 1, \cdots, n \\[2ex] g(x_1, \cdots, x_n) = 0\,, \end{cases}$$
>
> *où λ est un paramètre réel appelé multiplicateur de Lagrange.*

En introduisant autant de multiplicateurs qu'il y a de contraintes, on généralise ce procédé aux cas des fonctions soumises à plusieurs contraintes.

Annexe E Transformation de Legendre

Il est bien connu qu'une courbe dans le plan $y = f(x)$ est parfaitement définie dès lors que sa fonction dérivée f' est connue en tout point x. On rencontre un certain nombre de situations en physique et en mathématique où la donnée naturelle du problème étudié est la dérivée $f'(x)$ plutôt que la variable x elle-même. La transformation de Legendre est un moyen systématique qui permet de définir, sans perte d'information, une nouvelle fonction dont la variable indépendante sera la pente de la fonction f au point x, c'est-à-dire $f'(x)$.

Définition : *Soit $f : \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$, une fonction bornée à variation bornée.*
La transformée de Legendre de f est la fonction g définie par l'une des deux relations :

$$g\left(f'(x)\right) \equiv xf'(x) - f(x) \quad ou \quad g\left(f'(x)\right) \equiv f(x) - xf'(x) \ .$$

La première convention de signe est celle utilisée en Mathématique, la seconde est celle utilisée en Thermodynamique.

Montrons que cette définition est équivalente à la définition

$$g(p) \equiv \max\left(px - f(x)\right) \ ,$$

qui a un contenu géométrique clair : $g(p)$ est la distance maximale entre la droite de pente p qui passe par l'origine et la fonction f. La solution est obtenue pour x_p tel que $p = f'(x_p)$, c'est-à-dire que la distance entre la droite et la fonction est maximale au point x_p où la tangente à f est égale à la pente de la droite (voir Fig. A 3). On a donc aussi $g(p) \equiv p\, x_p - f(x_p)$, soit encore $g(f'(x_p)) = f'(x_p)x_p - f(x_p)$, ce qui correspond à la définition initiale. Les variables x et $f'(x) \equiv p$ sont dites *variables conjuguées* par rapport au couple de fonctions f et g.

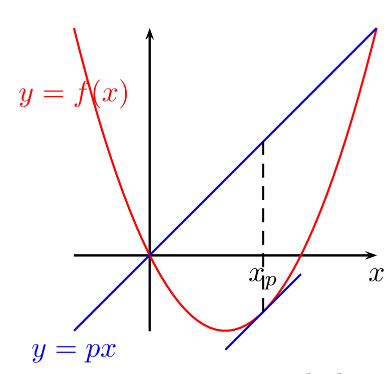


FIGURE A 3 – Interprétation géométrique de la transformée de Legendre.

▶ **Exemple** : Montrons que la transformée de Legendre de la fonction $f(x) = mx^2/2$ est la fonction $g(p) = p^2/2m$. En effet, comme $p \equiv f'(x) = mx$, on a par définition $g(f'(x)) \equiv x(mx) - mx^2/2 = mx^2/2$, donc $g(p) = p^2/2m$. Cet exemple simple montre que la transformée de Legendre peut être utilisée pour obtenir la mécanique hamiltonienne à partir du formalisme lagrangien.

Voici quelques exemples supplémentaires de transformées de Legendre que l'on établira à titre d'exercices :

$f(x)$	$g(p)$
x^n	$(n-1)\left(\frac{p}{n}\right)^{\frac{n}{n-1}}$
e^x	$p\ln p - p$
$\ln x$	$\ln ep$

On vérifiera sur ces exemples que les dérivées de f et g sont des fonctions inverses l'une de l'autre, ce qui, du reste, est une autre définition de la transformée de Legendre d'une fonction.

Le passage de $f(x)$ à $g(f'(x))$ peut d'ailleurs être retrouvé directement à partir de la définition. Soit en effet une fonction g définie à partir de x, f et f' :

$$g(x, f(x), f'(x)) \equiv f(x) - f'(x)\,x \ .$$

En utilisant le fait que $df(x) = f'(x)\,dx$ (f est différentiable en x), on voit que la différentielle totale de la fonction g au point x est telle que

$$dg = df(x) - f'(x)\,dx - x\,df'(x) = -x\,df'(x) \ .$$

Il en résulte que $\partial_x\, g = \partial_{f(x)} g = 0$ de sorte que g est bien une fonction différentiable de la seule variable indépendante $f'(x)$.

Cette transformation se généralise aux cas des fonctions de plusieurs variables où il est possible de faire une transformation de Legendre associée à une partie (ou à la totalité) des variables. Considérons ainsi une fonction différentiable f des n variables $x_1, \cdots, x_n$ et supposons que l'on cherche à définir une nouvelle fonction g qui dépende des variables $x_1, \cdots, x_r, u_{r+1}, \cdots, u_n$ où les $u_i \equiv \partial f/\partial x_i$ ($i = r+1, \cdots, n$) sont les variables conjuguées des variables initiales $x_{r+1}, \cdots, x_n$. En généralisant la procédure à une dimension, il suffit de définir

$$g = f - (u_{r+1}x_{r+1} + \cdots + u_n x_n)$$

pour constater que

$$dg = u_1\,dx_1 + \cdots + u_r\,dx_r - x_{r+1}\,du_{r+1} - \cdots x_n\,du_n \ ,$$

où on a utilisé le fait que $df = \sum_{i=1}^n u_i\,dx_i$. g est donc une fonction différentiable des n nouvelles variables $x_1, \cdots, x_r, u_{r+1}, \cdots, u_n$.

On notera en outre une importante propriété de la transformation de Legendre : l'écriture même de dg montre qu'on a

$$u_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{et} \quad x_i = -\frac{\partial g}{\partial u_i} \quad \text{pour} \quad i = r+1, \cdots, n \ .$$

▶ **Remarque** : En mécanique analytique ou en mathématiques, on prend plutôt comme définition $G(y) = yx - F(x)$, ce qui change quelques signes et la convexité de F dans la discussion ci-dessus (cf la définition du hamiltonien).
▶ **Exemple** : En thermodynamique, on peut écrire l'énergie interne du système E, ou U, en fonction des variables S, V, N sous la forme $E(S, V, N)$. La variable conjuguée de l'entropie S par rapport à E définit la température T :

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \quad .$$

Si on veut passer du jeu de variables (S, V, N) au jeu de variables (T, V, N), on effectue une transformation de Legendre sur la variable S en introduisant une nouvelle fonction d'état $F(T, V, N)$, appelée *énergie libre*, et définie donc par

$$F = E - TS \ .$$

En thermodynamique, on raisonne plutôt à l'aide des différentielles. On a l'identité thermodynamique :

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \ ,$$

si bien que

$$dF = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN \ ,$$

où l'on voit bien que F dépend naturellement de la variable T (puisqu'on a dT et non plus dS dans la différentielle), tandis qu'on retrouve l'entropie en utilisant

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad .$$

Annexe F Description lagrangienne et hamiltonienne d'un système classique

On résume ici le cadre formel de la description d'un système classique, dans le formalisme lagrangien d'abord, puis le formalisme hamiltonien ensuite. Ce dernier se révèle mieux adapté à la description dans l'espace des phases.

1 Équations de Lagrange

On décrit géométriquement la dynamique d'un système par le choix de N *coordonnées généralisées* souvent notées $q_i(t)$, $i = 1, \ldots, N$, paramétrée par le temps t. Il s'agit souvent des positions en coordonnées cartésiennes mais on connaît également les angles qui décrivent l'orientation d'un solide ou d'autres formes de coordonnées.

La dynamique étudie l'évolution dans le temps du système si bien que l'on s'intéresse à la manière dont ces coordonnées évoluent en introduisant les vitesses associées $\dot{q}_i(t) = \frac{dq_i}{dt}$ d'une part, et une fonction $\mathcal{L}(q_1, \dot{q}_1, \ldots, q_N, \dot{q}_N, t)$ appelée lagrangien et dont on peut tirer les équations du mouvement. On a donc $2N$ variables indépendantes en tout et par suite, on condensera la notation $(q_1(t), \dot{q}_1(t), \ldots, q_N(t), \dot{q}_N(t))$ en $(q_i, \dot{q}_i)$ pour alléger les équations.

Il s'agit d'une reformulation des lois de Newton, équivalente, mais qui fournit une description et des méthodes plus génériques, et parfois plus simples. Toute l'information sur la dynamique du système est alors contenue dans la définition du lagrangien. Dans le cas relativement général où les forces dérivent d'un potentiel $U(q_i)$, en notant $K(q_i, \dot{q}_i)$ l'énergie cinétique, le lagrangien s'écrit $\mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i) = K(q_i, \dot{q}_i) - U(q_i)$. Les N équations du mouvement gouvernant les $(q_i, \dot{q}_i)$ s'obtiennent à partir des *équations de Lagrange* :

$$\boxed{\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} = 0} \quad \text{avec la dérivée totale} \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \frac{dq_i}{dt}\frac{\partial}{\partial q_i} + \frac{d\dot{q}_i}{dt}\frac{\partial}{\partial \dot{q}_i} \,. \quad \text{(A 4)}$$

Elles sont du second ordre par rapport à t. Il faut bien entendu rajouter les conditions initiales pour obtenir la *trajectoire* effectuée par le système.

2 Formalisme d'Hamilton

On peut récrire les équations précédentes avec un nouveau jeu de variables, les (q_i, p_i) où les *moments généralisés* sont définis par

$$p_i(t) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \,.$$

Le passage à ces nouvelles variables introduit l'*hamiltonien* du système par transformée de Legendre du lagrangien :

$$\boxed{\mathcal{H}(q_i, p_i) = \sum_{i=1}^{N} p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(q_i, \dot{q}_i)} \; . \tag{A 5}$$

En utilisant (A 4) et (A 5), les équations du mouvement prennent alors une forme simple sous la donnée de $2N$ équations du premier ordre par rapport au temps :

$$\boxed{\begin{cases} \dot{q}_i = \dfrac{dq_i}{dt} = \dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \; ; \\ \dot{p}_i = \dfrac{dp_i}{dt} = -\dfrac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \; . \end{cases}} \tag{A 6}$$

3 Évolution dans l'espace des phases (hors programme)

L'*espace des phases* est l'espace à $2N$ dimensions dont les axes représentent les variables $(q_1, p_1, \ldots, q_N, p_N)$. La trajectoire du système y est alors une courbe paramétrée par le temps t.

Théorème de Liouville : *le volume élémentaire de l'espace des phases* $d\tau = \prod_{i=1}^{N} dq_i dp_i$ *autour du point* $(q_i(t), p_i(t))$ *est conservé au cours de l'évolution temporelle, le long de la trajectoire.*

☞ *Le montrer en exercice. Indications : il faut considérer de passage d'un point de la trajectoire de* t *à* $t + dt$ *et voir comment évolue le volume élémentaire lors de ce changement de base.*

Évolution d'une densité de probabilité sur l'espace des phases : On peut considérer qu'un état macroscopique est déterminé à un instant t par une densité de probabilité dans l'espace des phases notée $\omega(q_1, p_1, \ldots, q_N, p_N; t)$. En utilisant le théorème de Liouville et la conservation de la probabilité lors d'une évolution entre t et $t + dt$, on obtient l'équation de Liouville :

$$\frac{d\omega}{dt} = 0 \; , \tag{A 7}$$

en utilisant la notation de la dérivée totale de l'équation (A 4). La densité de probabilité s'écoule donc de manière analogue à un fluide incompressible dans l'espace des phases.
☞ *Montrer l'équation (A 7) en exercice.*

En mécanique statistique classique, on travaille avec le formalisme hamiltonien parce que l'espace des phases se prête bien au passage d'une moyenne sur le temps d'une observable à une moyenne d'ensemble, en partie en raison du théorème de Liouville. Une autre raison est que, pour un système présentant la symétrie d'invariance dans le temps, l'hamiltonien correspond à la quantité conservée qui est l'énergie totale. Les

trajectoires possibles à énergie constante sont donc confinées dans un hyperplan. On se convaincra également que deux trajectoires distinctes ne peuvent se couper dans l'espace des phases. On notera de plus que, parmi les densités de probabilité stationnaires (telles que $\frac{\partial \omega}{\partial t} = 0$) correspondant à un hamiltonien indépendant du temps[1], les densités qui s'écrivent comme fonction des constantes du mouvement (une constante du mouvement G est telle $\frac{dG}{dt} = 0$) satisfont naturellement à (A 7). En particulier, si on prend $\omega(q_i, p_i) = f(\mathcal{H}(q_i, p_i))$, avec f une fonction quelconque, cette distribution est bien stationnaire et on verra que les densités de probabilité qu'on utilise en physique statistique pour décrire les états d'équilibre, qui sont ici stationnaires, s'expriment effectivement à l'aide du hamiltonien.

4 Exemples d'hamiltonien élémentaire

- **Cas général**. Une particule de masse m dans un potentiel extérieur $V(\vec{q}\,)$:

$$\mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p}\,) = \frac{\|\vec{p}\|^2}{2m} + V(\vec{q}\,) \ .$$

  On retrouve alors les équations du mouvement de Newton en appliquant (A 6) :

$$\frac{d^3 q}{dt} = \frac{\vec{p}}{m} = \vec{v} \quad \text{et} \quad \frac{d^3 p}{dt} = -\vec{\nabla} V(\vec{q}\,) \ .$$

- **Oscillateur harmonique**. Dans ce cas, $V(\vec{q}\,) = \dfrac{1}{2} m\omega^2 \|\vec{q}\|^2$, avec ω la fréquence de l'oscillateur.
- **Particule dans un potentiel central** $V(\|\vec{q}\,\|)$. En passant des coordonnées cartésiennes $(x, \dot{x}, y, \dot{y}, z, \dot{z})$ aux coordonnées sphériques $(r, \dot{r}, \theta, \dot{\theta}, \varphi, \dot{\varphi})$, on trouve :

$$\mathcal{H}(r, p_r, \theta, p_\theta, \varphi, p_\varphi) = \frac{1}{2m}\left[{p_r}^2 + \frac{{p_\theta}^2}{r^2} + \frac{{p_\varphi}^2}{r \sin\theta^2}\right] + V(r) \ .$$

  C'est un exemple où le terme cinétique est fonction non seulement des moments généralisés mais également des coordonnées.
- **Deux particules en interaction via un potentiel** U.

$$\mathcal{H}(\vec{q}_1, \vec{p}_1, \vec{q}_2, \vec{p}_2\,) = \frac{\|\vec{p}_1\|^2}{2m} + \frac{\|\vec{p}_2\|^2}{2m} + U(\|\vec{q}_1 - \vec{q}_2\|) \ .$$

☞ *Retrouver le résultat sur le potentiel central en appliquant la définition des moments généralisés.*

☞ *Tracer la trajectoire de la particule dans l'espace des phases dans les cas suivant :*
- *oscillateur harmonique à une dimension.*
- *particule dans une boîte à une dimension.*
- *particule qui rebondit élastiquement sur le sol, soumise à la gravité.*

1. Si $\mathcal{H}$ ne dépend pas explicitement du temps, on parle de système *conservatif*, c'est en particulier le cas pour un système isolé.